

**BEITRÄGE ZU DEN THERMISCHEN
UMLAGERUNGEN DER AZIRIDINE**

Karl Mannhardt

1976

BEITRÄGE ZU DEN THERMISCHEN
UMLAGERUNGEN DER AZIRIDINE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Karl Mannhardt
aus München

1976



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 1976

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Günter S z e i m i e s im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Februar 1972 bis September 1975 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit sowie für das mir stets entgegengebrachte persönliche Wohlwollen. Seine Anregungen wie auch seine Kritik waren mir in zahlreichen Diskussionsstunden immer eine unschätzbare Hilfe.

Besonderen Dank schulde ich Frl. Marianne Schneider, die mich seit Juli 1973 mit großem Fleiß und viel experimentellem Geschick sowohl bei der Darstellung als auch bei der kinetischen Vermessung zahlreicher Verbindungen tatkräftig unterstützte.

Dank schulde ich weiterhin Herrn H. Huber und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Anfertigung der Analysen, Herrn H. Seidel für seine Bemühungen um die Massenspektren sowie Herrn K. Aicher vom Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Frl. M. Junius und die Herren J. Mittereder und U. Riedel wirkten mit Fleiß und Geschick im Rahmen ihrer Forschungspraktika an dieser Arbeit mit. Auch ihnen sei hier herzlich gedankt.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis für ihre ständige Hilfsbereitschaft danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einführung und Problemstellung</u>	1
II. <u>Die Umlagerung von N-Acylaziridinen zu N-Acylallyl- aminen (Fanta-Reaktion)</u>	10
A. Die Modellreaktion	10
B. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridine	12
1. Synthese	12
2. Konfiguration	12
3. Umlagerung der 3,5-Dinitrobenzoylaziridine in Allylamide	14
C. Kinetik der N-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung	17
1. Zur Meßmethode	17
2. Kinetikerggebnisse	18
D. Diskussion der kinetischen Daten	18
E. Eine theoretische Studie zur Wechselwirkung des Aziridins mit einem Carbeniumionenzentrum	25
III. <u>Die N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung</u>	29
A. Einführung	29
B. Mechanistische Beiträge zur N-Acylaziridin- 2-Oxazolin-Umlagerung	31

1. Synthese der Ausgangsprodukte	32
2. Die Regiospezifität der Umlagerung von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridinen <u>15</u> zu den 2-Oxazolin <u>16</u>	34
3. Die Stereochemie der N-Acylaziridin- 2-Oxazolin-Umlagerung	38
4. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindig- keitskonstante der N-Acylaziridin-Oxazolin- Umlagerung	42
5. Säuren- und Basenkatalyse der Umlagerungs- geschwindigkeit	44
6. Qualitative Geschwindigkeitsphänomene der Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung	46
7. Mechanistische Diskussion der N-Acylaziridin- Oxazolin-Umlagerung	48
C. RG-Konstanten der Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine	65
1. Ergebnisse	65
2. Diskussion der kinetischen Daten	66
IV. <u>Ringöffnungsreaktionen von 2-Azidoaziridinen</u>	71
A. Einführung	71
B. Die Synthese von 2-Azidoaziridinen	74
1. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäure- äthylester	74
2. 2-Azido-2,3-diphenylaziridin	80

C. Thermolyse der 2-Azidoaziridine	81
1. Thermolyse der 2-Azido-2-aryl-3-aziridin-carbonsäureäthylester	81
2. Struktursicherung des Tetrazolylessigesters <u>48</u>	83
3. Einige Anmerkungen zur Thermolyse des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins	85
D. Mechanistische Untersuchungen zur 2-Azido-aziridinthermolyse	87
1. Quantitative Produktbestimmung	87
a. Zur Meßmethodik	87
b. Das Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol <u>45c</u> in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Aziridinazid <u>44c</u>	88
c. Der Einfluß des Substituenten im Aryl des 2-Aryl-2-azido-3-aziridincarbonsäureäthylesters auf das Verhältnis Arylnitril/Tetrazol	89
d. Der Wasserstoff-Deuterium-Isotopie-Effekt bei der Produktbildung	90
e. Abhängigkeit der Benzonitrilausbeute bei Zusatz von Säure	92
2. Kinetische Untersuchungen der 2-Azidoaziridin-Thermolyse	93
a. Meßmethode	93
b. Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter	94
c. Lösungsmittelabhängigkeit	96
d. Kinetischer Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffekt	96

e. Die Substituentenabhängigkeit der Zerfalls- konstanten bei Variation des Arylrestes	97
E. Mechanistische Diskussion	99
1. Zum Zerfall der 2-Azido-2-phenyl-3-aziridin- carbonsäureäthylester <u>44</u>	99
F. Weitere Reaktionen der Aziridinazide	114
1. Photolyse	114
2. Versuche zur Benzoylierung und Methylierung am Stickstoff	114
a. Benzoylierung	114
b. Methylierungsversuche	116
G. N-Halogenazidoaziridine	116
1. Synthetisches	116
2. Kinetik der Ringöffnung	119
3. Weitere Untersuchungen zum Reaktions- mechanismus	121
4. Diskussion des Umlagerungsmechanismus der N-Halogenaziridinazide	127

EXPERIMENTELLER TEIL

V. <u>Allgemeines</u>	131
A. Physikalische Meßgeräte	131
B. Präparative Schichtchromatographie (PSC)	131
C. Lösungsmittel	131

VI. <u>Versuche zur Umlagerung von N-Acylaziridinen zu</u> <u>N-Acylallylaminen (Fanta-Reaktion) und zu 2-Oxazo-</u> <u>linen (Aziridin-Oxazolin-Umlagerung)</u>	132
A. Synthese der 3-substituierten 2-Methylaziridine (<u>5</u>) und der 2-substituierten 3-Phenylaziridine (<u>14</u>)	132
1. cis-2-Methylaziridin-3-carbonsäureäthyl- ester (<u>5a</u>)	132
2. cis- und trans-3-Cyan-2-methylaziridin (<u>5b</u>) und (<u>5c</u>)	133
a. trans-3-Cyan-2-methylaziridin (<u>5c</u>)	133
b. cis-3-Cyan-2-methylaziridin (<u>5b</u>)	134
3. cis-2-Cyan-3-phenylaziridin (<u>14c</u>)	134
4. Weitere Aziridine	135
B. Umsetzung der Aziridine (<u>5</u>) und (<u>14</u>) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid	135
1. Allgemeine Vorschrift	135
2. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methylaziridin- 3-carbonsäureäthylester (<u>6a</u>)	136
3. cis-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methyl- aziridin (<u>6b</u>)	136
4. trans-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methyl- aziridin (<u>6c</u>)	137
5. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (<u>6d</u>)	137
6. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-dimethyl- aziridin (<u>6e</u>)	138
7. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-dimethyl- aziridin (<u>6f</u>)	138

8. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methyl-3-phenylaziridin (<u>15a</u>)	139
9. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin (<u>15b</u> = <u>6g</u>)	139
10. cis-2-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin (<u>15c</u>)	139
11. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin (<u>15d</u>)	140
12. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-diphenylaziridin (<u>15e</u>)	140
13. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-diphenylaziridin (<u>15f</u>)	141
14. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridin	141
C. Thermische Umlagerung der 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridine (<u>6</u>) (<u>Fanta</u> -Reaktion)	142
1. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methylaziridin-3-carbonsäureäthylester (<u>6a</u>)	142
2. trans-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (<u>6c</u>)	143
3. cis-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (<u>6b</u>)	143
4. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (<u>6d</u>)	144
5. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-dimethylaziridin (<u>6f</u>)	144
6. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-dimethylaziridin (<u>6e</u>)	144
7. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin (<u>6g</u>)	145

D. Thermische Umlagerung der 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine (<u>15</u>)	145
1. Allgemeine Vorschrift	145
2. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (<u>16a</u>)	146
3. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (<u>16b</u>)	146
4. 3-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-3-phenyl-1-propen (<u>7g</u>)	147
5. cis-4-Cyano-2-(3,5-dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolin (<u>16c</u>)	147
6. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolin (<u>16d</u>)	147
7. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4,5-diphenyl-2-oxazolin (<u>16e</u>)	148
8. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4,5-diphenyl-2-oxazolin (<u>16f</u>)	148
9. Zur Thermolyse des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridins	149
10. Zur Bestimmung der Produktverhältnisse (<u>16b</u>)/(<u>7g</u>) bei verschiedenen Temperaturen	149
E. Untersuchungen zur Stereochemie der N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung	149
F. Die kinetischen Messungen der N-Acylaziridin-Umlagerungen	150
1. Zur Methodik	150
2. Weitere Einzelheiten zur Kinetik der N-Acylaziridin-N-Acylallylamin-Umlagerung	151

3. Weitere Einzelheiten zur Kinetik der N-Acyl-aziridin-2-Oxazolin-Umlagerung	153
a. Zur Bestimmung der RG-Konstanten	153
b. Lösungsmittelabhängigkeit	154
c. Säure- und Basenkatalyse	154
G. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter	155
 VII. <u>Versuche zu den Azidoaziridinen</u>	 157
A. Synthese von 2-Azidoaziridinen	157
1. Aroylessigsäureäthylester	157
a. m-Trifluormethylbenzoylessigsäureäthylester	157
b. p-Chlorbenzoylessigsäureäthylester	158
c. Benzoylessigsäureäthylester	158
d. p-Methoxybenzoylessigsäureäthylester	159
2. 3-Aryl-5-isoxazol-5-one	159
a. Allgemeine Vorschrift	159
b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-isoxazol-5-on	159
c. 3-(p-Chlorphenyl)-isoxazol-5-on	160
d. 3-Phenyl-isoxazol-5-on	160
e. 3-(p-Methoxyphenyl)-isoxazol-5-on	160
3. 3-Aryl-5-chlorisoxazole	160
a. Allgemeine Vorschrift	160
b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-5-chlor-isoxazol	161
c. 3-(p-Chlorphenyl)-5-chlorisoxazol	161
d. 3-Phenyl-5-chlorisoxazol	161
e. 3-(p-Methoxyphenyl)-5-chlorisoxazol	162

4. 3-Aryl-5-äthoxyisoxazole	162
a. Allgemeine Vorschrift	162
b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-5-äthoxyisoxazol	162
c. 3-(p-Chlorphenyl)-5-äthoxyisoxazol	163
d. 3-Phenyl-5-äthoxyisoxazol	163
e. 3-(p-Methoxyphenyl)-5-äthoxyisoxazol	163
5. 2-Aryl-3-azirincarbonsäureäthylester (39)	163
a. Allgemeine Vorschrift	163
b. 2-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-3-azirincarbonsäureäthylester (39a)	164
c. 2-(p-Chlorphenyl)-3-azirincarbonsäureäthylester (39b)	164
d. 2-Phenyl-3-azirincarbonsäureäthylester (39c)	164
e. 2-(p-Methoxyphenyl)-3-azirincarbonsäureäthylester (39d)	165
6. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester (40)	165
a. Allgemeine Vorschrift	165
b. 2-Azido-2-[m-(trifluormethyl)-phenyl]-3-aziridincarbonsäureäthylester (40a)	166
c. 2-Azido-2-(p-chlorphenyl)-3-aziridincarbonsäureäthylester (40b)	167
d. 2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäureäthylester (40c)	167
7. 2-Phenylazirin und 2,3-Diphenylazirin	168

8. Umsetzung von 2-Phenylazirin und 2,3-Di-phenylazirin mit Stickstoffwasserstoffsäure	169
a. 2-Phenylazirin	169
b. 2,3-Diphenylazirin	169
B. Konstitutionsbeweis für 2-Azido-2-aryl-3-aziridin-carbonsäureäthylester	170
C. Thermolyse der 2-Azidoaziridine	172
1. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthyl-ester	172
a. Allgemeine Vorschrift	172
b. m-(Trifluormethyl)-benzonitril (<u>43a</u>)	173
1-[5-m-(Trifluormethyl)-phenyl-tetrazolyl] - essigsäureäthylester (<u>44a</u>)	173
c. p-Chlorbenzonitril (<u>43b</u>)	173
1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-essigsäure-äthylester (<u>44b</u>)	173
d. Benzonitril (<u>43c</u>)	174
1-(5-Phenyl-terazolyl)-essigsäureäthyl-ester (<u>44c</u>)	174
2. 2-Azido-2,3-diphenylaziridin (<u>41</u>)	174
D. Struktursicherung der Produkte	175
1. Arylnitrile (<u>43</u>)	175
2. 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (<u>44</u>)	176
3. 1-Methyl-5-phenyltetrazol und 2-Methyl-5-phenyltetrazol	177

E. Mechanistische Untersuchungen zur Thermolyse	
der 2-Azidoaziridine	178
1. Quantitative Produktbestimmung	178
a. Zur Meßmethode	178
b. Deuterierung	179
2. Kinetische Untersuchungen	179
a. Zur Meßmethode	179
b. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter	180
F. Weitere Reaktionen der 2-Azidoaziridine	180
1. Photolyse	180
2. Benzoylierung	182
3. Methylierung	183
G. N-Halogenazidoaziridine	184
1. Synthese der 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-halogen-	
essigsäureäthylester	184
a. Allgemeine Vorschrift	184
b. 1-[5-m-(Trifluormethyl)-phenyl-tetrazolyl] -	
chloressigsäureäthylester (<u>65aCl</u>)	184
c. 1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-chlor-	
essigsäureäthylester (<u>65bCl</u>)	185
d. 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-chloressigsäure-	
äthylester (<u>65cCl</u>)	185
e. 1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-bromessig-	
säureäthylester (<u>65bBr</u>)	186
f. 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-bromessigsäure-	
äthylester	186

2. Darstellung der N-Halogen-2-azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester (<u>66X</u>) bei tiefer Temperatur und Meßmethode der Kinetik	186
3. Weitere mechanistische Untersuchungen	187
a. Halogenaustausch der Tetrazole	187
b. Durchführung des Kreuzungsexperimentes	188
c. Halogenaustausch zwischen dem N-Bromazido-aziridin <u>YBr</u> und Tetraäthylammoniumchlorid	190
Zusammenfassung	191
Literaturverzeichnis	195

I. Einführung und Problemstellung

Thermisch induzierte Spaltungen dreigliedriger Ringe haben sich im letzten Jahrzehnt zu einer viel beachteten Arbeitsrichtung ausgeweitet. Theoretische Chemiker haben an dieser Entwicklung im gleichen Maße teilgenommen wie reaktionsmechanistisch und präparativ ausgerichtete Arbeitsgruppen. Entsprechend lieferte das Studium solcher Prozesse fundamentale Erkenntnisse über die chemische Bindung schlechthin; sie führte zur Fixierung interessanter, kurzlebiger Zwischenstufen und zur Synthese neuer Produkte.

Die Kombinationen von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel als Bausteine dreigliedriger Ringe führte zu einer Vielzahl von Systemen, die in ihrer Chemie in zahlreiche Spezialgebiete hineinreichen und zusammenfassend nicht mehr leicht überschaubar sind. Ich beschränke mich daher in dieser Arbeit vorwiegend auf das Cyclopropansystem, das mir als Referenzmodell dienen soll und auf das Aziridin, an dem meine Untersuchungen ausgeführt wurden.

Es hat 65 Jahre seit der Entdeckung des Cyclopropans durch Freund (Lit. 1) bedurft, um eine befriedigende Bindungstheorie für diesen einfachsten Kohlenstoffdreiring zu entwickeln. In einer berühmten Arbeit verwendete Walsh (Lit. 2) die MO-Methode zur Beschreibung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Cyclopropan. Hierzu wurde angenommen, daß der Kohlenstoff in diesem System sp^2 -hybridisiert ist und zwei sp^2 -Hybride

zur Bindung der Wasserstoffsubstituenten verwendet werden. Die verbleibenden sechs Orbitale (je ein sp^2 - und je ein p-Orbital) kombinieren zu sechs Molekülorbitalen, drei " σ -Orbitalen", entstanden aus den sp^2 -Basisorbitalen und drei " π -ähnlichen Orbitalen", entstanden aus den p-Orbitalen. Die Symmetrie des Cyclopropane erfordert, daß je zwei Molekülorbitale des σ - und des π -Satzes degeneriert sind, d.h. gleiche Orbitalenergie besitzen. Die numerische quantenmechanische Behandlung weist einem σ -Orbital die niedrigste Energie aller Gruppenorbitale zu, die das Cyclopropane skelett bilden, gefolgt von einem Paar degenerierter π -Orbitale; die drei restlichen Molekülorbitale finden sich im antibindenden Energiebereich.

Es hat sich in der Folge erwiesen, daß die Chemie des Cyclopropane in hohem Maße von seinen π -ähnlichen Molekülorbitalen bestimmt wird, deren Phasenbeziehungen in Abbildung 1 wiedergegeben sind.

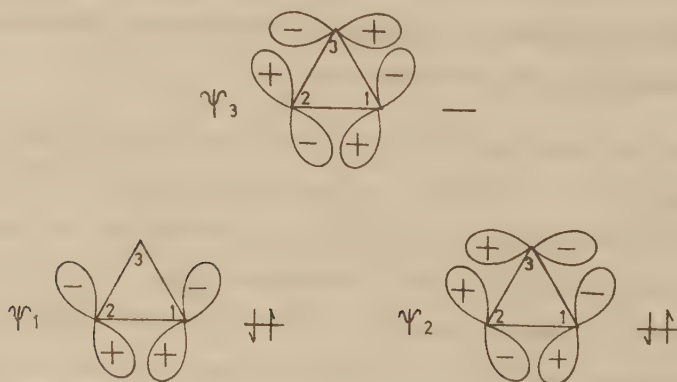


Abb. 1 π -ähnliche Walsh-Orbitale des Cyclopropane

Das Walsh-Modell des Cyclopropans hat durch Hoffmann (Lit. 3) Renaissance und Vertiefung erfahren. Hoffmann konnte zeigen, daß π -Systeme in einer zum Dreiring parallelen Anordnung mit den Walsh-Orbitalen ψ_2 und ψ_3 in Wechselwirkung treten können. Je nachdem, ob diese π -Systeme Elektronenakzeptoren (d.h. Systeme mit energetisch niedrig liegendem LUMO) oder Elektrodendonatoren (d.h. Systeme mit energetisch hoch liegendem HOMO) sind, führt eine solche Wechselwirkung zu unterschiedlichen Konsequenzen bezüglich der Bindungsstärke im Dreiring.

Befindet sich beispielsweise in Position C^3 des Cyclopropanringes (siehe Abbildung 2) ein Substituent, der über ein unbesetztes, tiefliegendes Molekülorbital verfügt, wie etwa die Nitrilgruppe, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem höchsten besetzten "antisymmetrischen" Walsh-Orbital ψ_2 . Dabei verteilen sich die Elektronen von ψ_2 auch auf den Bereich des vicinalen π -Systems des Substituenten, was zu einer Verminderung des antibindenden Anteils zwischen C^1 und C^2 führt und somit eine Verstärkung dieser Bindung bewirkt.

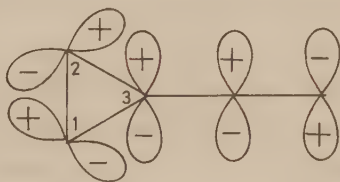


Abb. 2 Wechselwirkung des Walsh-Systems des Cyclopropans mit einem elektronenarmen π -System

Nach den Regeln der Störungstheorie (Lit. 4) wird dieser Effekt besonders groß, wenn das nicht besetzte Orbital (das LUMO) im Akzeptor energetisch möglichst tief liegt, seine Energie also der von ψ_2 möglichst nahe kommt.

Für einen elektronenliefernden Substituenten gibt es nach Hoffmann zwei Möglichkeiten der Wechselwirkung mit dem Walsh-Orbital-System des Dreiringes (Lit. 5):

a) Liegt das HOMO des Donors nur wenig höher als ψ_2 , so findet die dominierende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Molekülorbitalen statt. Sie nimmt nur geringen Einfluß auf die Bindungsordnungen. Das Gesamtsystem ist energetisch (wegen der Elektronen-Elektronen-Abstoßung) destabilisiert, der Grundzustand wird also angehoben.

b) Liegt das HOMO des Donors ψ_D nahe bei ψ_3 , so senkt die Orbitalwechselwirkung von ψ_D mit ψ_3 die Gesamtenergie des Systems, verkleinert aber wegen der teilweisen Besetzung von ψ_3 mit Elektronen die Bindungsordnungen im Dreiring.

Die üblichen Donatoren verhalten sich wie unter a) beschrieben.

Zusammenfassend läßt sich über die Stabilität der Bindung C^1C^2 in Abhängigkeit vom Substituenten in Position 3 folgende Voraussage treffen:

π -Akzeptoren stärken diese Bindung, π -Donatoren schwächen sie.

Dieses Modell fand reichhaltige experimentelle Bestätigung, wie in der besonderen Stabilität des Cyclopropylcarbinylkations

in der bisektischen Anordnung des Carbeniumionenzentrums (Lit. 6, 7, 8 und 9). Hierzu gehören weiter die Interpretation der Änderung von Bindungslängen in substituierten Cyclopropanen (Lit. 10) sowie die Substituentenabhängigkeit der Gleichgewichtslage von Cycloheptatrienyl-Norcaradienyl-Systemen und verwandter Verbindungen (Lit. 10 und 11). Auch Cyclopropanringöffnungsreaktionen zeigen in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von den Substituenten kinetische Phänomene, die im Hoffmann-Modell ihre Erklärung finden. Als Beispiel hierfür seien die Arbeiten von Boche angeführt (Lit. 12). So liefert die thermische Umlagerung *exo*-9-substituierter *cis*-Bicyclo [6.1.0] nona-2,4,6-triene *cis*-8,9-Dihydroindene in folgenden relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:



Substituent R

OCH_3 : H : C_6H_5 : CN

rel. RG-Konstanten

7.8 : 1 : 0.2 : 0.01

Ähnliche Beobachtungen stammen von Anastassiou (Lit. 13) und Fowler (Lit. 14). In diesen Bereich der kinetischen Experimente sollen Arbeiten von Szeimies (Lit. 15) nicht unerwähnt bleiben, in denen die leichte Thermolysierbarkeit von Cyclopropylaziden mit einer Stabilisierung des als Zwischenstufe

auftretenden Cyclopropylnitrens erklärt wurde, wobei das Walsh-Orbital ψ_2 des Cyclopropanes das leere Orbital am Stickstoff partiell auffüllt.

Walsh hat in seiner grundlegenden Arbeit über das Bindungssystem des Cyclopropanes auch das Äthylenimin eingeschlossen. Bindungsabstände (Lit. 16), Bindungswinkel (Lit. 17) und die Spannungsenergie von 26.9 kcal/mol (Lit. 18) weisen auf eine hohe Analogie zum Cyclopropan. Die Störung durch ein elektro negatives Heteroatom und das freie Elektronenpaar am Stickstoff führen andererseits zu einer deutlichen Veränderung im reaktiven Verhalten des Äthylenimins gegenüber dem Cyclopropan. Die Umsetzung der Aziridine mit elektrophilen und auch nucleophilen Agenzien gehören zu den gut untersuchten Reaktionen, über die Dermer und Ham eine ausgezeichnete Zusammenfassung geben (Lit. 19).

Die Frage nach der Fähigkeit von exocyclischen π -Systemen mit dem Walsh-Orbitalsystem des Aziridins in Wechselwirkung zu treten, hat bisher wenig Beachtung gefunden. So schloß Cromwell aus den UV-Spektren der trans-2-Aroyl-3-arylaziridine, die gegenüber den entsprechenden Verbindungen mit cis-Anordnung der Substituenten eine bathochrome Verschiebung der π - π^* und n - π^* -Übergänge zeigen, auf Orbitalüberlappung des π -Systems der Carbonylgruppe und des Arylrestes mit den "bent bonds" des Äthylenimins (Lit. 20). Russische Forscher fanden, daß das π -System des Phenylrestes im 2-Phenylaziridin eine Konfiguration anstrebt, die eine maximale Überlappung mit den Walsh-

Orbitalen des Aziridins erlaubt (Lit. 21). Änderungen der CC- und CN-Bindungslängen im Aziridin durch Protonierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff wurden theoretisch vorausgesagt (Lit. 22). Das vorhandene Material ist indes recht dürftig, wenn man es mit der Fülle der am Cyclopropan ausgeführten Arbeiten vergleicht.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, dieser Frage durch kinetische Experimente nachzugehen. Auszuwählen waren hierzu Aziridinringöffnungsreaktionen, bei denen eine mögliche Wechselwirkung von Substituenten mit π -ähnlichen Orbitalen mit dem Walsh-Orbitalsystem des Dreiringes im Verlauf der Reaktion verloren geht, bei der also ein sp^2 -artiger Ringkohlenstoff in ein normales sp^3 -Zentrum verwandelt wird.



Stabilisierende oder destabilisierende Wechselwirkung des Restes R mit dem Ringsystem sollte sich dann in einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Ringöffnungsgeschwindigkeit zu erkennen geben. Wegen der logarithmischen Abhängigkeit zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sollten mit Hilfe der kinetischen Methode auch kleine Beträge der Wechselwirkung zwischen Substituent und Dreiring erfaßbar werden. In erster Näherung betrachte ich dabei das Walsh-System des Aziridins als das eines durch Heterosubstitution ge-

störten Cyclopropans (siehe Abbildung 3). In diesem (sicher sehr groben Modell) sollte die Degeneration von ψ_1 und ψ_2 (siehe Abbildung 1) aufgehoben sein und ψ_1 (wegen des größeren Koeffizienten am Stickstoff) die niedrigere Orbitalenergie zukommen (Lit. 23).

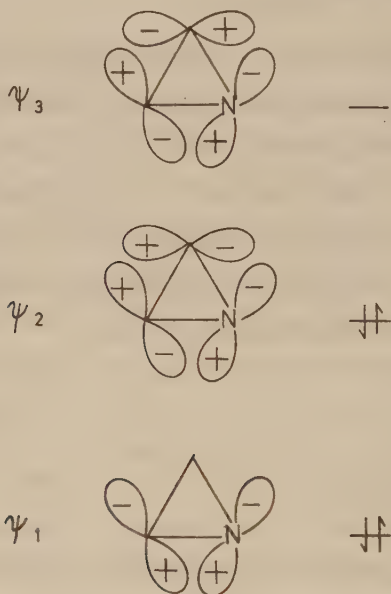


Abb. 3 π -ähnliche Walsh-Orbitale des Aziridins

Hinsichtlich der Wechselwirkung der Walsh-Orbitale mit π -Akzeptor- bzw. π -Donor-Substituenten lassen sich in diesem Modell dieselben Voraussagen treffen, wie für den Kohlenstoffdreiring (Lit. 3 und 5):

Akzeptoren in Position 3 stärken die Bindung N^1C^2 , Donatoren schwächen sie.

Die Geschwindigkeit von Ringöffnungsreaktionen unter Aufbrechen der Bindung N^1C^2 sollte also von Elektronendonatoren an C^3 profitieren, hingegen kleiner werden durch Elektronenakzeptoren. Ebenso, wie sich das π -Akzeptorsystem am Cyclopropan bei der Cyclopropylcarbinylosylat-Solvolyse oder der Cyclopropylazid-Thermolyse ganz besonders leicht ausbildet, sollte sich auch die Fähigkeit des Aziridinringes, über die Position C^3 mit Akzeptoren in Wechselwirkung zu treten, widerspiegeln in der Beschleunigung beim Entstehen solcher Akzeptororbitale. 2-Aziridylcarbinylosylate und 2-Aziridinazide sollten jeweils rascher solvolysieren bzw. thermolysieren als verwandte offenkettige Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit nutzt beide Ideen, um zu experimentell fundierten Aussagen über Existenz und Qualität solcher Orbitalwechselwirkungen zu gelangen. In Kapitel II wird die N-Acylaziridin-Allylamid-Ringöffnung als Modellreaktion vorgestellt und die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen werden zusammengefaßt. Kapitel III liefert in der N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung eine zweite Modellreaktion, deren Mechanismus aber nicht hinreichend gesichert war, weshalb sich hier reaktionsmechanistische Studien als Vorbedingung erwiesen. Im Kapitel IV gehe ich der Frage nach, inwieweit das Aziridinsystem ein exocyclisches Nitrenzentrum zu stabilisieren vermag und berichte über Synthese und Thermolyse von Aziridinaziden und den dabei auftretenden weitgespannten Phänomenen.

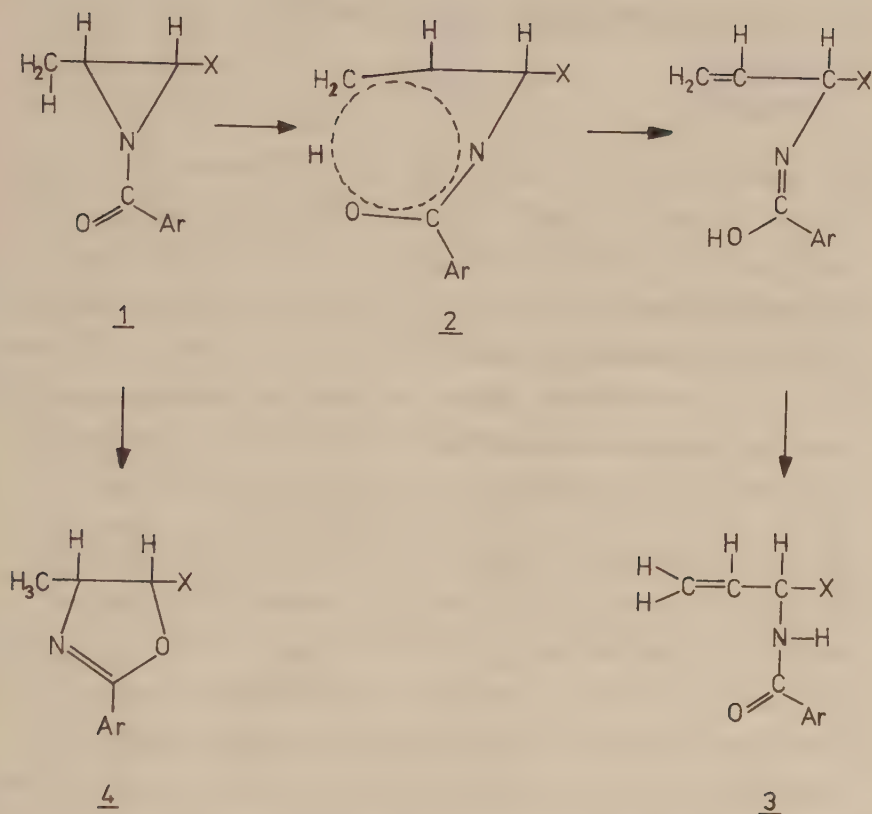
II. Die Umlagerung von N-Acylaziridinen zu N-Acylallyl- aminen (Fanta-Reaktion)

A. Die Modellreaktion

Um die Konjugationsfähigkeit des Aziridin-Walsh-Orbital-Systems mit exocyclischen π -Systemen zu prüfen, schien die von Fanta entdeckte Ringöffnung der N-Acylaziridine 1 zu N-Acylallylaminen 3 geeignet (Lit. 24 - 31). Fanta's Untersuchungen zum Mechanismus zeigten, daß es sich bei dieser Umlagerung um eine suprafaciale sigmatrope Wasserstoffverschiebung handelt, an der sechs Elektronen beteiligt sind. Sie läuft nach den Regeln der Orbitalsymmetrie energetisch begünstigt ab (Lit. 32). Die suprafaciale Wanderung des Wasserstoffs von der Methylgruppe zum Amidsauerstoff wurde durch Arbeiten von Laurent erhärtet (Lit. 33). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die Konkurrenzreaktion zum 2-Oxazolin 4 läßt sich durch elektronenziehende Gruppen im Arylrest ganz unterdrücken (Lit. 31).

Aufgrund der im ersten Kapitel diskutierten Beziehung zwischen Donor und Akzeptor X und Aziridinring kann man für die Abhängigkeit der Ringöffnungsgeschwindigkeit Acylaziridin 1 $\longrightarrow$ Acylallylamin 3 vom Substituenten X in Position 3 folgende Voraussage treffen:

π -Akzeptoren verlangsamen die Reaktion, π -Donatoren beschleunigen sie.



Unter der Annahme, daß der Substituent X den Übergangszustand 2 wesentlich weniger beeinflusst als den Grundzustand 1, sollten die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien verschieden substituierter Modelle 1 einen unteren Schwellenwert der Differenzen der Wechselwirkungsenergien der Substituenten mit dem Aziridinring ergeben.

B. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridine

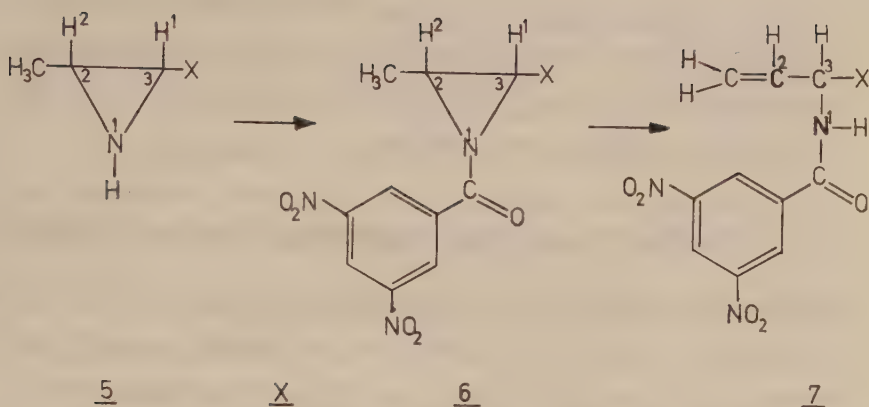
1. Synthese

Die Darstellung der Aziridine 5a (Lit. 34) sowie 5e, 5f und 5g (Lit. 35 und 36) erfolgte nach bekannten Verfahren. Das Propylenimin 5d wurde käuflich erworben. Cis- und trans-3-Cyano-2-methylaziridin 5b und 5c wurden aus 2,3-Dibrombutyronitril und flüssigem Ammoniak synthetisiert. Das in 69 % Ausbeute erhaltene Produkt erwies sich als 1:1-Gemisch beider Isomere, das durch fraktionierte Destillation an der Drehbandkolonne in die Komponenten getrennt werden konnte.

Die Benzoylierung der Aziridine war nicht unproblematisch. Ihre Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in trockenem Benzol mit einem Moläquivalent Triäthylamin führte meist zu wenig reinem Material, dessen weitere Säuberung Schwierigkeiten bereitete. Die Benzoylierung in trockenem Äther und Triäthylamin erwies sich manchmal als verlustreich, erbrachte aber stets gut zu reinigendes Produkt.

2. Konfiguration

Die Konfiguration war beim 2-Methylaziridin-3-carbonsäureäthylester 5a sowie beim cis- und trans-3-Cyano-2-methylaziridin 5b und 5c unbekannt. Die drei Aziridine ließen sich jedoch aufgrund ihrer H^1H^2 -Kopplungskonstanten im NMR-Spektrum eindeutig zuordnen, wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist.



<u>5a</u>	cis-CO ₂ C ₂ H ₅	<u>6a</u>	<u>7a</u>
<u>5b</u>	cis-CN	<u>6b</u>	<u>7b,c</u>
<u>5c</u>	trans-CN	<u>6c</u>	
<u>5d</u>	H	<u>6d</u>	<u>7d</u>
<u>5e</u>	cis-CH ₃	<u>6e</u>	<u>7e,f</u>
<u>5f</u>	trans-CH ₃	<u>6f</u>	
<u>5g</u>	trans-C ₆ H ₅	<u>6g</u>	<u>7g</u>

Tab. 1 NMR-Kopplungskonstanten vicinaler Protonen in
Position C² und C³ am Aziridinring

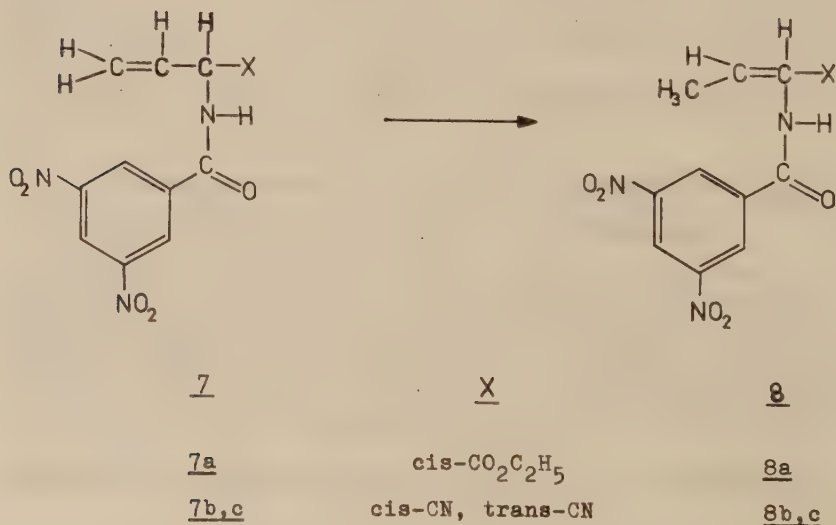
<u>5a</u>	X = cis-CO ₂ C ₂ H ₅	$J \text{ H}^1 \text{H}^2 = 6.0 \text{ Hz}$
<u>5e</u>	X = cis-CN	$J \text{ H}^1 \text{H}^2 = 5.0 \text{ Hz}$
<u>5f</u>	X = trans-CN	$J \text{ H}^1 \text{H}^2 = 2.5 \text{ Hz}$

Es hat sich an einer großen Fülle von Material (Lit. 37) ge-

zeigt, daß die vicinale Kopplung cis-ständiger Protonen in Position C² und C³ am Aziridinring ca. 6 Hz, die trans-ständiger Wasserstoffe ca. 3 Hz beträgt. Damit scheint die hier getroffene Zuordnung zweifelsfrei.

3. Umlagerung der 3,5-Dinitrobenzoylaziridine in Allylamine

Molare Lösungen der N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridine 6 in o-Dichlorbenzol ließen sich je nach Art des Substituenten X zwischen 110 °C bis 160 °C glatt in die entsprechenden N-Acylallylamine 7 umlagern. Allerdings waren die Verbindungen 7a sowie 7b,c im Gegensatz zu 7d, 7e,f und 7g nicht die Endprodukte der thermischen Umwandlung. Hier war der Allylamidbildung noch eine Verschiebung der Doppelbindung nachgeschaltet, die zu den α,β -ungesättigten, konjugierten Carbonsäureamiden 8 führte.



Wurde die thermische Umlagerung der Acylaziridine 6a - 6c nach einer Halbwertszeit unterbrochen, dann ließen sich im NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Endprodukten 8 auch die Allylamide 7 erkennen, wie die Abbildung 6 zeigt. Der gemeinsame thermische Zerfallsmechanismus der N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridine 6 ist damit sichergestellt.

Bei der Umlagerung des Aziridins 6g fielen neben 25 % des erwarteten Produktes 7g auch noch 66 % des trans-2-(3,5-Dinitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolinins 16b an. Hier konkurriert also die Fanta-Reaktion mit der Oxazolin-Umlagerung. Die Trennung des Produktgemisches erfolgte durch fraktionierte Kristallisation, eine exakte Bestimmung des jeweiligen Produktverhältnisses bei den drei Temperaturen der Kinetik wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt (siehe hierzu auch Kapitel III).

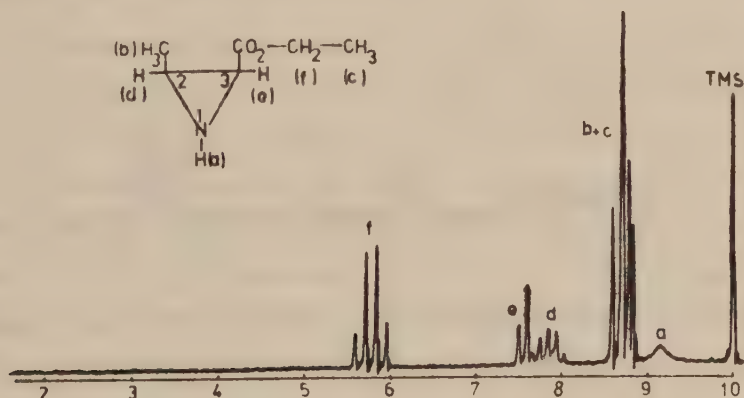


Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methylaziridin-3-carbonsäure-äthylester 5a bei 60 MHz in CCl_4 mit TMS als internem Standard

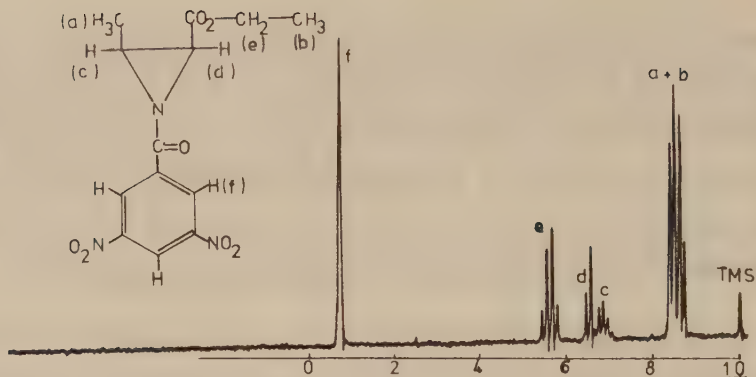


Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin-3-carbonsäureäthylester 6a bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

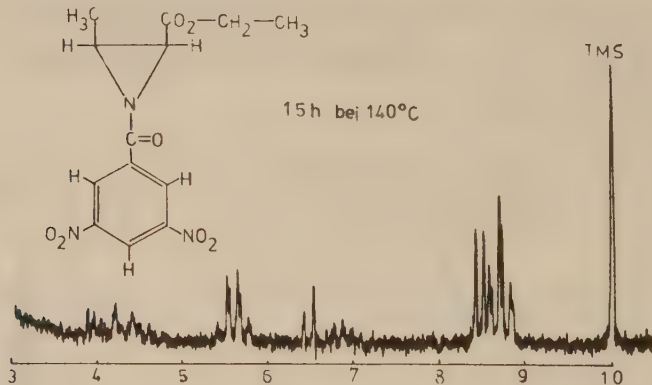


Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin-3-carbonsäureäthylester 6a während der Thermolyse bei 140 °C nach einer Halbwertszeit bei 60 MHz in o-Dichlorbenzol mit TMS als internem Standard

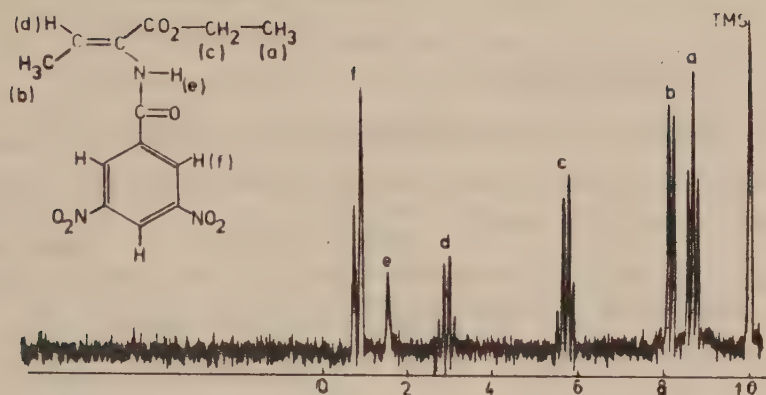


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-butensäureäthylester 8a bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

C. Kinetik der N-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung

1. Zur Meßmethode

Bei den kinetischen Messungen wurde die zeitliche Abnahme des Methylsignals an C^2 der N-Acylaziridine 6 im NMR verfolgt. Als innerer Standard dienten die drei Aromatenprotonen der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe. Die über drei Halbwertszeiten ermittelten Zeit-Umsatzpunkte genorchten dem kinetischen Gesetz erster Ordnung. Alle Messungen wurden an ca. 1 M Lösungen in o-Dichlorbenzol durchgeführt. Die Messungen waren, so weit untersucht, recht gut reproduzierbar. Wiederholungsbestimmungen lieferten Abweichungen in den k_1 -Werten von $\pm 3\%$.

2. Kinetikerggebnisse

Die Ergebnisse meiner Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die k_1 -Werte des Aziridins 6g wurden aus der experimentell ermittelten Summe k_1 (Fanta-Reaktion) + k_1 (Oxazolin-Umlagerung) und dem Produktverhältnis bei der jeweiligen Kinetiktemperatur bestimmt (siehe hierzu auch Kapitel III). Die Aktivierungsparameter wurden nach Arrhenius und Eyring mit Hilfe des Arrhey-Rechenprogramms ermittelt (Lit. 38). Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde ein mittlerer Fehler von $\pm 3\%$ angenommen. Für die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsenthalpie beträgt der mittlere Fehler jeweils ± 0.3 kcal/mol, für die Aktivierungsentropie 2 e.u.

D. Diskussion der kinetischen Daten

Die vierte Spalte der Tabelle 2 enthält die auf 120°C extrapolierten k_1 -Werte der thermischen Umlagerung 6 $\longrightarrow$ 7. Die 2,3-Dimethylaziridine 6e und 6f besitzen doppelte Umlagerungschance. Deshalb muß man ihre k_1 -Werte halbieren, will man sie mit denen von 6a - 6d und 6g vergleichen. Auch unter diesem Gesichtspunkt sind die Substituenteneffekte noch erheblich. So lagert das trans-2,3-Dimethylaziridin 6f 140 mal schneller in das Allylamid 7f um als der 2-Methyl-aziridin-3-carbonsäure-äthylester 6a in 7a. Die Differenz der freien Aktivierungsenergien bei 120°C ($\Delta\Delta G^\ddagger_{120^\circ}$) beträgt 3.9 kcal/mol, die der Aktivierungsenthalpien ($\Delta\Delta H^\ddagger$) 3.1 kcal/mol.

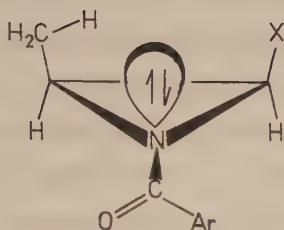
Tab. 2 RG-Konstanten 1.Ordnung und Aktivierungsparameter der Umlagerung 3-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridine 6 zu N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-allylamiden 7 in o-Dichlorbenzol

Aziridin	t °C	$k_1 \times 10^5$ s ⁻¹	$k_1^{120^\circ} \times 10^6$ s ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	E_A kcal/mol
<u>6a</u>	161.8	6.83				
cis-	151.8	2.60	1.24	31.2	-6.8	32.0
CO ₂ C ₂ H ₅	141.9	1.08				
<u>6b</u>	162.3	30.9				
cis-	152.3	12.6	5.35	31.7	-2.6	32.5
CN	142.3	4.95				
<u>6c</u>	162.5	119				
trans-	152.5	50.3	21.8	31.2	-0.9	32.1
CN	142.5	20.0				
<u>6d</u>	141.9	41.2				
	131.9	16.4	51.4	30.0	-2.3	30.8
H	121.8	6.15				
<u>6e</u>	161.4	16.3				
cis-	152.0	7.07	3.31	31.1	-5.1	31.9
CH ₃	142.6	3.06	1.65 ^a		-6.4 ^a	
<u>6f</u>	131.8	103				
trans-	121.8	40.6	348	28.1	-3.5	28.8
CH ₃	111.8	16.0	174 ^a		-4.9 ^a	
<u>6g</u>	129.8	20.9				
trans-	119.9	8.30	8.32	28.5	-5.2	29.3
C ₆ H ₅	109.8	3.10				

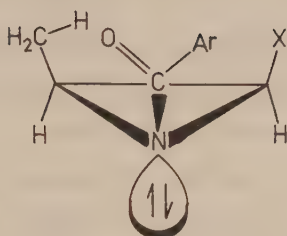
^a korrigiert für den statistischen Faktor 2

Ein genaueres Studium der Daten in Tabelle 2 zeigt jedoch, daß dem gesuchten elektronischen Substituenteneffekt auf die Geschwindigkeit der Aziridinringöffnung ein viel größerer sterischer Faktor überlagert ist. Als erstes fällt auf, daß alle Modelle mit cis-Anordnung der Substituenten X und Methyl (6a, 6b und 6e) entschieden langsamer reagieren als der Grundkörper. Weiterhin öffnet das Modell 6b mit der cis-Nitrilfunktion als Elektronenakzeptor dreimal rascher den Ring als das Modell 6e mit der cis-Methylfunktion als Elektronendonator.

Diesen massiven sterischen Effekt lernt man verstehen, wenn man neben den Konfigurationen der Grundzustände in den Aziridinen 6 gleichzeitig auch die Geometrie des Übergangszustandes der Umlagerung 6 $\longrightarrow$ 7 berücksichtigt. Die suprafaciale H-Ver-schiebung aus der Methylgruppe zum Carbonylsauerstoff setzt voraus, daß sich im Übergangszustand beide, an der Reaktion beteiligte Substituenten, Methyl- und 3,5-Dinitrobenzoylgruppe, auf der gleichen Aziridinringseite befinden müssen. Wenn sich nun auf dieser Seite noch ein dritter Substituent aufhält, so führt dies zu starker sterischer Kompression der van der Waals-Radien meiner Substituenten. Aus diesem Grund liegt 9b energetisch höher als das am Stickstoff invertierte Produkt 9a.

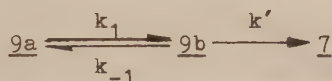


9a



9b

Russische Forscher fanden, daß N-Acylaziridine pyramidalen Stickstoff besitzen (Lit. 39). Die Inversionsbarriere konnte meines Wissens nicht exakt bestimmt werden; sie ist jedoch kleiner als 6 kcal/mol (Lit. 40). Für das kinetische Schema 1



mit $k_{-1} \gg k'$ gilt dann:

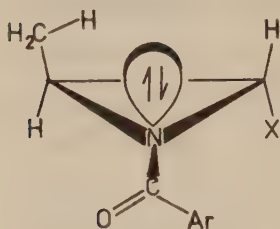
$$-d[\underline{9a}]/dt = k_1/k_{-1} \cdot k'[\underline{9a}] = K \cdot k'[\underline{9a}]$$

d.h. die gemessenen k_1 -Werte enthalten die Gleichgewichtskonstante $K = [\underline{9b}]/[\underline{9a}]$ als Faktor. Da dieser Wert für cis-substituierte Modelle kleiner ist als 1, wahrscheinlich in der Gegend von 0.1 bis 0.01 und experimentell durch NMR wegen der geringen Inversionsbarriere am Stickstoff nicht bestimmt werden kann, stellt die cis-Reihe 9 für das Auffinden eines elektronischen Substituenteneffektes der Aziridinringöffnung kein günstiges Modell dar.

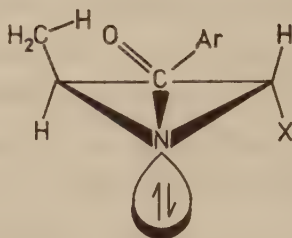
Wenn ich von der Annahme ausgehe, daß im Isomerenpaar 6e bzw.

6f nur dieser "Inversionseffekt" die Unterschiede in den RG-Konstanten der Ringöffnung bewirkt, der Methylsubstituent in der cis- oder trans-3-Position im Aziridin also denselben elektronischen Effekt auf die Spaltung der Bindung N^1C^2 ausübt, dann ergibt, wie sich leicht zeigen läßt, das Verhältnis der RG-Konstanten von 6e/6f gerade die Gleichgewichtskonstante $K = [9b]/[9a]$. Die Größenordnung des so ermittelten Wertes $K = 0.0095$ scheint mir nicht unvernünftig für das vorliegende Problem.

Für die trans-Reihe gelten die oben diskutierten Nachteile nicht.



10a



10b

Die Tabelle 3 gibt die relativen k_1 -Werte der Umlagerung 6 $\rightarrow$ 7 für die trans-Verbindungen 10.

In dieser Reihe überwiegen die elektronischen Effekte die sterischen Einflüsse. Für die Gleichgewichtskonstante $[10b]/[10a]$ darf man beim trans-Methyl-substituierten Aziridin 6f genau den Wert 1.0 vorhersagen. Für das Modell mit der trans-Nitril-

Tab. 3 Relative RG-Konstanten der Ringöffnung der trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridine 6 zu N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-allylamiden 7 bei 120 °C in o-Dichlorbenzol

Aziridin	k_1 rel (120 °C)	$\Delta G^\ddagger_{120\text{ °C}}$ (kcal/mol)
<u>6c</u> X = trans-CN	0.424	31.6
<u>6d</u> X = trans-H	1.00	30.9
<u>6f</u> X = trans-CH ₃	3.38 ^a	30.0
<u>6g</u> X = trans-C ₆ H ₅	0.162	30.5

^a korrigiert für den statistischen Faktor 2

Funktion 6c sollte dieser Wert nur wenig kleiner als 1.0 sein, während man für den Grundkörper 6d klar einen Wert unter 1 erwarten würde. Für das Modell 6g mit dem Phenylsubstituenten in Position 3 sollte die Konformation 10b wieder eindeutig stärker populiert sein als 10a. Wenn auch hier nur sterische Faktoren reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend wären, hätte man mit einer Abstufung $k(\text{6g}) > k(\text{6f}) > k(\text{6c}) > k(\text{6d})$ zu rechnen. Dies wird aber nicht gefunden. Die Werte gehorchen dem eingangs diskutierten Trend. Das Modell mit dem elektronenanziehenden Substituenten Nitril reagiert langsamer als der Grundkörper, dieser wieder langsamer als das Modell mit dem Elektronendonator Methyl. (Eine MO-theoretische Erklärung der π -Elektronendonorfähigkeit der Methylgruppe wurde erst vor kurzem von Hoffmann gegeben (Lit. 41)). Interessant ist auch in

der Serie der Tabelle 3, daß der Phenylsubstituent als Elektronenakzeptor fungiert und die Spaltung der Bindung N^1C^2 verlangsamt. Boche hatte am carbocyclischen Dreiring eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht (Lit. 12). Auch die Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtskonstante wird durch Phenylsubstitution in geeigneter Stellung verkleinert (Lit. 10 und 42).

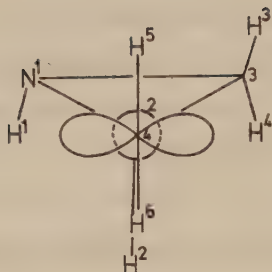
Die Größe des an dieser Modellreaktion herausgearbeiteten elektronischen Effektes mutet jedoch bescheiden an, wenn man ihn mit demjenigen vergleicht, der bei der Ringöffnung von Cyclopropanen auftritt. Er erweist sich beim Aziridinsystem um gut eine Größenordnung kleiner (Lit. 13 und 43). Meine experimentellen Befunde rechtfertigen somit den Schluß, daß das Aziridinsystem über eines seiner Ringkohlenstoffatome mit π -Systemen zwar in Wechselwirkung treten kann, diese aber deutlich weniger Energiegewinn erbringt als beim Cyclopropan.

Die Heterosubstitution durch das Stickstoffatom führt, wie schon durch Abbildung 3 in Kapitel I angedeutet, zur energetischen Absenkung der donorfähigen Walsh-Orbitale im Aziridin. Bei ähnlicher Überlappung mit exocyclischen Akzeptorsystemen wird im Vergleich zum Cyclopropan die Energiedifferenz HOMO-Dreiring-LUMO-Akzeptor im Falle des Aziridins größere Beträge annehmen. Hierdurch aber wird wegen der inversen Beziehung zwischen dieser Orbitalenergiedifferenz und der Energie der Wechselwirkung (Lit. 4) jeder kinetische Walsh-Orbital-Effekt

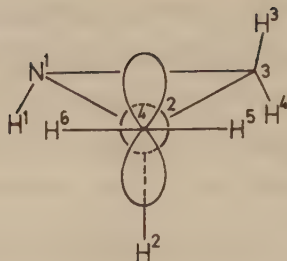
am Aziridin von geringerer Größe sein als im Cyclopropan. Meine experimentellen Ergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang aufs beste. In den folgenden Kapiteln wird dieses Resultat durch weitere experimentelle Befunde noch bekräftigt.

E. Eine theoretische Studie zur Wechselwirkung des Aziridins mit einem Carbeniumionenzentrum

Im einführenden Kapitel I wurden bereits die Einflüsse eines in Position 2 am Aziridinring haftenden Akzeptors auf das Aziridinbindungssystem diskutiert. Man ging dabei vom gut verstandenen Fall des Cyclopropylcarbinylsystems aus und gelangte zu Aussagen, in denen man das Aziridin als ein durch Stickstoff gestörtes Cyclopropan betrachtete. Da die durchgeführte Störung nicht klein ist, können die qualitativen Schlußfolgerungen, zu denen ich gelangt war, unter Umständen der Korrektur bedürfen. Ich habe zu diesem Zweck einige Modellrechnungen am 2-Aziridylmethylkation nach dem ab initio-Verfahren im STO-3G-Basisatz durchgeführt (Lit.44); Programm Gaussian 70 (Lit. 45). Die Geometrie des Kations wurde bisher nicht optimiert. Ich begnügte mich mit der bekannten Geometrie des Aziridins und mit Standard-Bindungslängen und -Winkeln (Lit. 46). Für das exocyclische Carboniumionenzentrum wurde ideale sp^2 -Konfiguration vorausgesetzt. Es erwies sich, daß die Energie des Kations niedriger lag, wenn der Wassestoff in Position 1 cis-ständig war zum Wasserstoff der Position 2.



11a



11b

Variiert man den Diederwinkel $H^2C^2C^4H^6$ von 0 bis 90° , dann nimmt das leere Orbital am Carbeniumionenzentrum Positionen zum Aziridinring ein, bei denen es ideal (11a, $\alpha = 0^\circ$) oder praktisch gar nicht (11b, $\alpha = 90^\circ$) mit dem Walsh-Orbital-system des Äthylenimins in Wechselwirkung treten kann. Mit Hilfe einer solchen Rotation kann also die Akzeptorqualität des exocyclischen Substituenten bei sonst minimaler struktureller Variation verändert werden.

Die durchgeführten Rechnungen können über folgende Fragen Auskunft geben:

- Von welcher Größenordnung ist die Schwelle der Rotation?
- Wie verhalten sich die aus der Populationsanalyse ermittelten Mulliken'schen Bindungsordnung N^1C^3 , N^1C^2 , C^2C^3 und C^2C^4 bei der Änderung von α ?

Die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Diederwinkel α , bezogen auf die der Minimumskonformation $\alpha = 0$, ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tab. 4 Energiezunahme (in kcal/mol) im 2-Aziridylmethylkation 11 bei der Rotation (in °) des exocyclischen Zentrums um die Achse C^2C^4

α	0	15	30	45	60	75	90	105	120
E	0	0.89	3.01	5.92	8.95	11.25	12.04	10.97	8.44

Die Rotation der exocyclischen Methylengruppe aus der bisectischen Konformation 11a in die parallele Anordnung 11b kostet also ca. 12 kcal/mol. Wenn man akzeptiert, daß diese Schwelle in direktem Zusammenhang steht mit dem Energiegewinn der wechselwirkenden Teilsysteme (Resonanzenergie), dann ist damit sichergestellt, daß auch das Aziridin mit seinen Walsh-Orbitalen in beträchtlichem Ausmaß mit Akzeptoren in Wechselwirkung treten kann. Gegenüber Cyclopropan ist diese Wechselwirkung aber deutlich vermindert. Hehre (Lit. 9) errechnete für die Rotationsbarriere des Cyclopropylcarbinylkations einen Betrag von 25.7 kcal/mol. Dieser Wert resultiert ebenfalls aus ab initio-Rechnungen, freilich nach Geometrieoptimierung und mit der ausgedehnteren Basis 4-31G (Lit. 47). In diesen Zahlen manifestiert sich aber deutlich der klare Vorzug des Cyclopropan, Akzeptorsysteme zu stabilisieren.

Zu diskutieren bleibt der Einfluß, den die Wechselwirkung zwischen Aziridin und Akzeptor auf die Bindungsordnungen im Aziridin nimmt. Die Mulliken'sche Populationsanalyse liefert in den zwischen den Atomen kondensierten Bindungsordnungen eine brauch-

bare Diskussionsbasis. In Tabelle 5 sind die auf $\alpha = 90^\circ$ bezogenen prozentualen Änderungen der kondensierten Bindungsordnungen nach Mulliken für die verschiedenen Bindungen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel α angegeben.

Tab. 5 Prozentuale Änderung der kondensierten Mulliken'schen Bindungsordnungen in Abhängigkeit von α für den Prozeß 11a $\longrightarrow$ 11b.

α ($^\circ$)	P (N^1C^3) (%)	P (N^1C^2) (%)	P (C^2C^3) (%)	P (C^2C^4) (%)
0	5.2	-9.2	-3.6	9.4
15	4.9	-11.1	-1.6	8.9
30	4.1	-11.6	0.5	7.5
45	2.9	-10.6	2.1	5.4
60	1.6	-7.8	2.8	2.9
75	0.5	-3.9	2.1	0.8
90	0.0	0.0	0.0	0.0
105	0.3	2.2	-2.7	0.8
120	1.3	2.1	-4.9	2.9

Die Tabelle 5 zeigt, daß sich die eingangs gemachten qualitativen Überlegungen bezüglich der Veränderung der Bindungsstärken im Aziridin bei der Wechselwirkung mit exocyclischen Akzeptoren auch quantitativ theoretisch bestätigen. Die Verstärkung der exocyclischen Bindung C^2C^4 auf gut 9 % wird beim Eindrehen des leeren p-Orbitals in die zum Dreiring parallele Lage ebenso

sichtbar wie die stetige Zunahme der Stärke der Bindung N^1C^3 , die mich ganz besonders interessiert. Es ist bemerkenswert, daß die Bindungsverstärkung von N^1C^3 und C^2C^4 zwar auf Kosten der Bindungen N^1C^2 und C^2C^3 ablaufen, daß sich letztere aber in nicht leicht durchschaubarer Weise mit α verändern.

Es sei nicht versäumt darauf hinzuweisen, daß meine experimentellen Befunde zur Fanta-Reaktion auch im theoretisch fundierteren Modell volle Bestätigung finden.

III. Die N-Acylaziridin - 2-Oxazolin - Umlagerung

A. Einführung

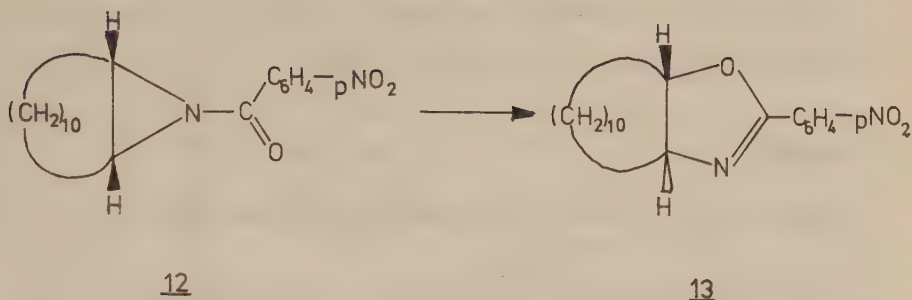
Als zweite Modellreaktion, die mir geeignet erschien, nach einem kinetischen "Walsh-Orbital-Effekt" am Aziridinringsystem zu suchen, wählte ich die N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung (im folgenden als Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung bezeichnet und mit A-O-U abgekürzt).



Wenn man durch günstige Wahl der Substituenten R^3 sicherstellen kann, daß im Zuge der Umlagerung die Bindung N^1C^3 im Ausgangs-

produkt bricht, dann sollten Wechselwirkungen zwischen R^2 und dem Aziridinring im Verlauf der Reaktion abnehmen und sich, je nach stabilisierender oder destabilisierender Natur, in der Geschwindigkeit der Ringöffnung niederschlagen. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ringspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt.

Die A-O-U wurde zwar schon 1885 von Gabriel und Stelzner entdeckt (Lit. 48) und es hat auch in der Folgezeit in der Literatur nicht an reichhaltigen Beispielen für diese Umlagerung gefehlt (Lit. 49, 50 und 51); der Mechanismus dieser Reaktion ist aber noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt. Zuerst muß die thermische Ringerweiterung streng getrennt werden von der durch elektrophile und besonders durch nucleophile Teilchen ausgelösten A-O-U, bei der mit Sicherheit ionische Zwischenstufen durchlaufen werden. Das dann verbleibende publizierte Material ist wenig systematisch und widersprüchlich. So fehlen kinetische Untersuchungen der thermischen A-O-U fast völlig, Substituentenabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Medieneinflüsse wurden nicht studiert. Während Heine (Lit. 52) behauptet, die Umlagerung des cis- und des trans-1-(4-Nitrobenzoyl)-2,3-diphenylaziridins verlief stereospezifisch zu cis- und trans-4,5-Diphenyl-2-(4-nitrophenyl)-2-oxazolin berichten Fanta und Mitarbeiter, daß cis-13-(4-Nitrobenzoyl)-13-aza-bicyclo[10.1.0]tridecan 12 das trans-2-(4-Nitrophenyl)-cyclodecano[4,5-d]-2-oxazolin 13 ergibt (Lit. 30).



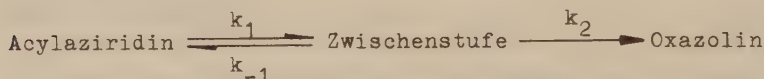
Die erfaßte Stoffbilanz beträgt bei Heine nur 70 % im cis- und 80 % im trans-Fall; die Konfigurationssicherung für 13 beruht auf fragwürdigen Prämissen, so daß beide Arbeiten mechanistisch wenig aussagekräftig sind. Es bestand für mich somit die Notwendigkeit, die A-O-U bezüglich ihres Mechanismus näher zu studieren, ehe sie als Modellreaktion für kinetische "Walsh-Orbital-Effekte" am Aziridinring verwertbar war.

B. Mechanistische Beiträge zur N-Acylaziridin - 2-Oxazolin - Umlagerung

Es sei vorweg klargestellt, daß es nicht Sinn und Ziel der vorliegenden Arbeit sein konnte, allen mechanistischen Aspekten der A-O-U nachzugehen. Meine Bemühungen beschränkten sich vielmehr darauf sicherzustellen, ob ich es mit einer konzertierten Umlagerung zu tun habe, oder ob die Ringerweiterung über konkrete Zwischenstufen abläuft. Im zweiten Fall, der etwa nach folgendem Schema 2 ablaufen könnte, setzt sich die experimentell bestimmbare Geschwindigkeitskonstante aus drei RG-Konstanten zusammen und maskiert so unter Umständen den von mir ge-

suchten Effekt, besonders dann, wenn die Substituentenabhängigkeiten von k_1 und k_2 unterschiedlich sind.

Schema 2



$$k_{\text{exp}} = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_{-1} + k_2}$$

1. Synthese der Ausgangsprodukte

Qualitative Vorversuche zeigten, daß 3-Aryl-1-acylaziridine besonders leicht umlagern. Als Acylrest bewährte sich die 3,5-Dinitrobenzoylgruppe, die gut kristallisierendes Ausgangsmaterial 15 lieferte, das sich leicht reinigen ließ. Dieser Aspekt muß wegen der möglichen Säure- und Anionenkatalyse auf die Umlage-
 rungsgeschwindigkeit besonders hervorgehoben werden. Die Darstellung der Aziridine 14a, 14b, 14d, 14e und 14f war in der Literatur beschrieben (Lit. 35 und 36) und die Konfigurationen an den Zentren C^2-C^3 eindeutig zugeordnet. 14c, das cis-2-Cyano-3-phenylaziridin, erzeugte man aus Dibromzimtsäurenitril in äthanolischem Ammoniak. Das zu 88 % anfallende Produkt erwies sich als reine cis-Verbindung mit $J_{H^2-H^3} = 6.0 \text{ Hz}$ (siehe hierzu auch die entsprechende Diskussion bei der Fanta-Reaktion). Die Überführung der Aziridine 14a - 14f in die N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridine 15a - 15f erfolgte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Äther bei 0°C in Gegenwart von einem Moläquivalent Triäthylamin.

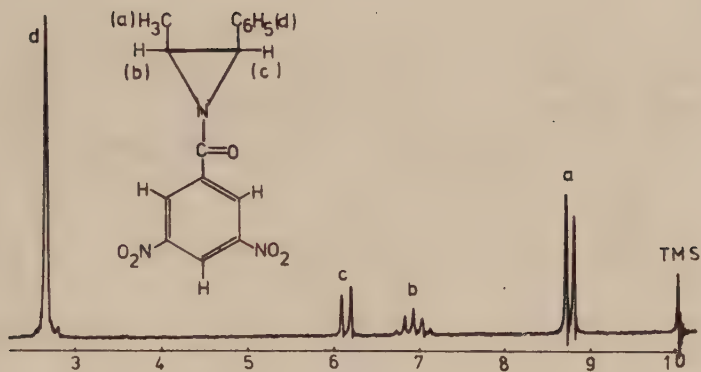


Abb. 8 ¹H-NMR-Spektrum von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methyl-3-phenylaziridin **15a** bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

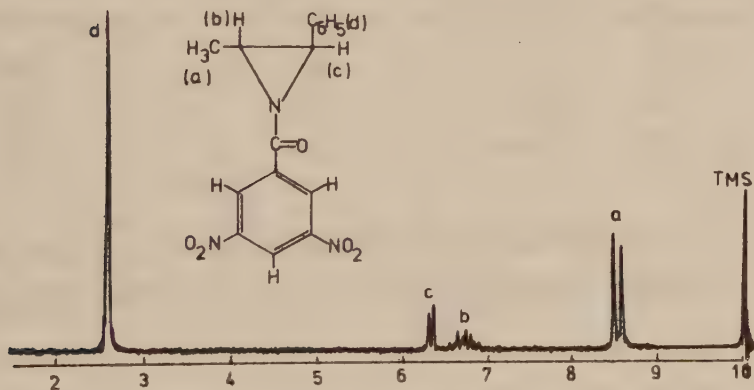
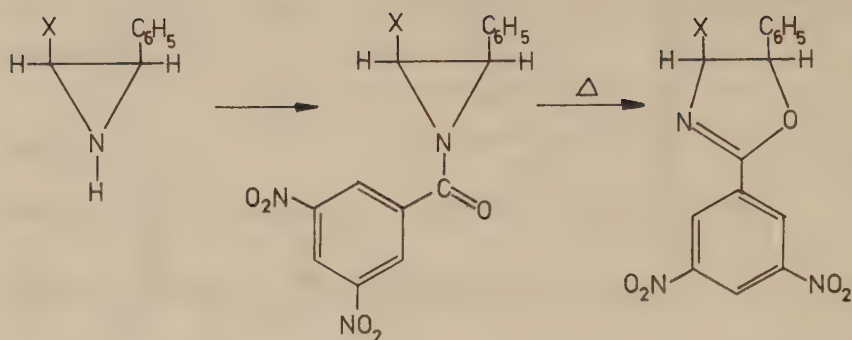


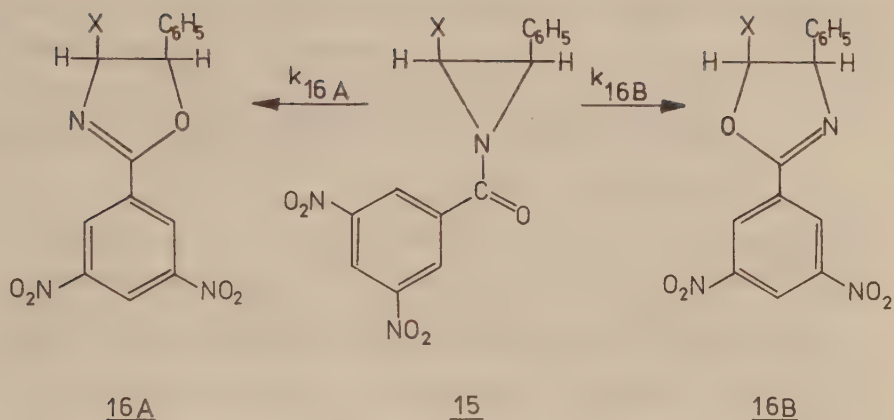
Abb. 9 ¹H-NMR-Spektrum von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin **15b** bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard



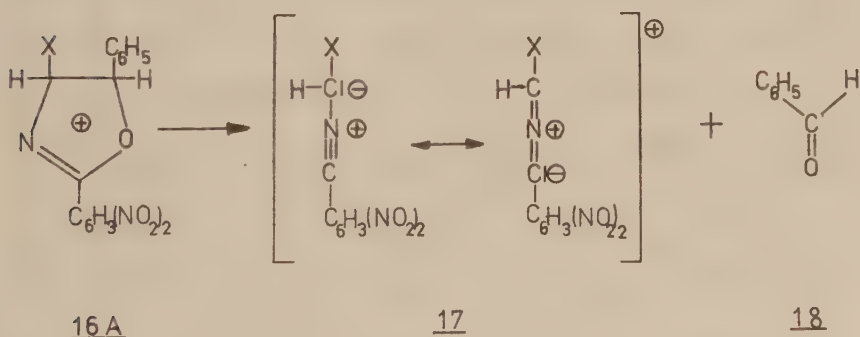
<u>14</u>	<u>X</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
<u>14a</u>	cis-CH ₃	<u>15a</u>	<u>16a</u>
<u>14b</u>	trans-CH ₃	<u>15b</u>	<u>16b</u>
<u>14c</u>	cis-CN	<u>15c</u>	<u>16c</u>
<u>14d</u>	H	<u>15d</u>	<u>16d</u>
<u>14e</u>	cis-C ₆ H ₅	<u>15e</u>	<u>16e</u>
<u>14f</u>	trans-C ₆ H ₅	<u>15f</u>	<u>16f</u>

2. Die Regiospezifität der Umlagerung von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridinen 15 zu den 2-Oxazolinen 16

Die thermische Umlagerung der Aziridine 15 kann grundsätzlich zu zwei Oxazolinen isomerer Struktur 16A und 16B führen. Die Strukturaufklärung gelang mit Hilfe spektroskopischer Methoden. Während die NMR-Spektren für das angesprochene Problem nur wenig informativ waren, erwiesen sich die Massenspektren als sehr ergiebig. Als Bruchstücke größter Intensität traten



die Zerfallsprodukte einer 1.3-dipolaren Cycloreversion zum Nitrilylid 17 und zum Benzaldehyd 18 auf. Die Tabelle 6 gibt die Massenzahlen der Spaltprodukte und die relativen Intensitäten.



Dieses Ergebnis stellt sicher, daß den Endprodukten der thermischen Umlagerung der 3-Phenylaziridine 15 die Struktur von 5-Phenyloxazolen 16A zugeordnet ist, daß somit die Bindung N^1C^3 im Aziridinring gespalten wird.

Tab. 6 m/e-Werte und relative Intensitäten des Molekülions M^+ , des Nitrilylids 17, des Benzaldehyds 18 sowie des Oxazols 19 bei der Fragmentierung der Oxazoline 16 im Massenspektrometer; die Ionisierungsspannung beträgt in allen Fällen 70 eV

Oxazolin	M^+ m/e I(%)		Nitrilylid m/e I(%)		Benzaldehyd m/e I(%)		Oxazol m/e I(%)	
<u>16a</u> cis-CH ₃	327	15	221	100	106	3	325	4
<u>16b</u> trans-CH ₃	327	9	221	100	106	2	325	0
<u>16c</u> cis-CN	338	15	232	100	106	2	336	5
<u>16d</u> H	313	19	207	100	106	3	311	0
<u>16e</u> cis-C ₆ H ₅	389	7	283	100	106	3	387	6
<u>16f</u> trans-C ₆ H ₅	389	7	283	100	106	2	387	0

Die Oxazoline 16A wurden, wie die Tabelle 7 zeigt, in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Umlagerung wurde in allen Fällen quantitativ im NMR verfolgt. Anzeichen für nur geringe Mengen von 16B wurden nicht gefunden. Das Verhältnis der Geschwindig-

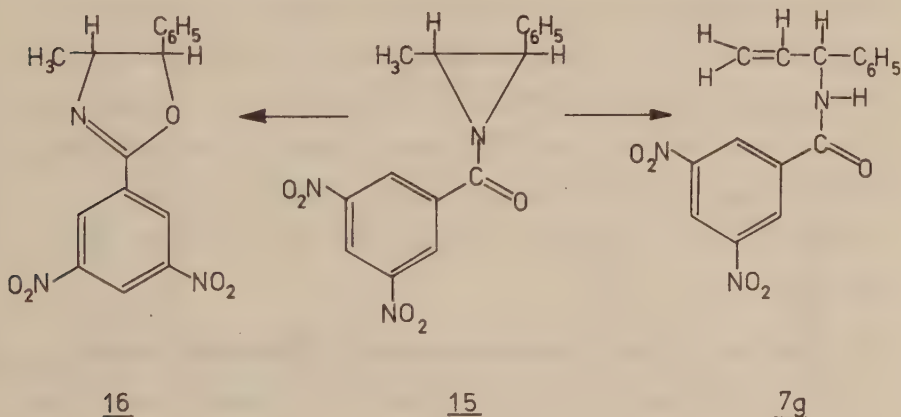
keitskonstante k_{16A}/k_{16B} sollte daher als unterste Grenze den Wert 100 besitzen.

Tab. 7 Thermolysetemperaturen und Reinausbeuten der Oxazoline 16A

Oxazolin	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16c</u>	<u>16d</u>	<u>16e</u>	<u>16f</u>
Temperatur °C	150	140	140	100	140	140
Ausbeute %	90	91 ^a	88	93	92	95

^a Dieser Wert setzt sich zusammen aus 66 % trans-Oxazolin 16b und 25 % Fanta-Produkt 7g.

Eine Ausnahme liefert die Thermolyse von 15b, des trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridins. Hier konkurriert die Fanta-Reaktion mit der Oxazolinumlagerung.



Das Verhältnis von Oxazolin 16b zu Allylamid 7g ließ sich durch NMR bestimmen. Die Tabelle 8 gibt die Mittelwerte aus je drei Bestimmungen bei drei Temperaturen. Die Reproduzierbarkeit war

besser als 1 %.

Tab. 8 Produktverhältnisse der Umlagerung des trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridins 15b zum 2-Oxazolin 16b bzw. zum Allylamid 7g bei den Temperaturen der Kinetik in o-Dichlorbenzol

t °C	Allylamid <u>7g</u> %	2-Oxazolin <u>16b</u> %
129.8	31.1	68.9
119.9	28.0	72.0
109.8	24.8	75.2

3. Die Stereochemie der N-Acylaziridin - 2-Oxazolin - Umlagerung

Wie schon eingangs in diesem Kapitel erwähnt, hat Heine die Stereochemie der A-O-U am Beispiel von cis- und trans-1-p-Nitrobenzoyl-2,3-diphenylaziridin untersucht. Er isolierte aus dem cis-Aziridin nur cis-4,5-Diphenyloxazolin, aus dem trans-Aziridin nur das entsprechende trans-Produkt (Lit. 52). Die unvollständige Stoffbilanz macht diesen Befund mechanistisch wertlos.

Ich habe deshalb noch einmal die Stereochemie dieser Umlagerung an cis- und trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenyl-2-methylaziridin 15a und 15b und zusätzlich am cis- und trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2,3-diphenylaziridin 15e und 15f untersucht und auch das cis-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenyl-2-cyanaziridin 15c

in diesen Test mit einbezogen. Das Ergebnis ist völlig eindeutig. Die cis-trans-Isomerenpaare ergaben bei der thermischen Umlagerung jeweils nur eines der isomeren Oxazoline, die in Schmelzpunkt, IR, NMR und Massenspektrum verschieden waren. Eine untere Grenze der Stereoselektivität ließ sich durch künstliches Zumischen des Oxazolins 16b zu 16a sowie von 16f zu 16e und durch NMR-Spektroskopie an diesen Proben festlegen. In beiden Fällen konnte man 1 % des "falschen" Isomeren noch klar erkennen. Die in 1 M Konzentration in CDCl_3 im NMR-Röhrchen durchgeführten Thermolysen von 15a, 15b, 15c, 15e und 15f zeigten keinerlei Anzeichen für das isomere Oxazolin. Die Stereoselektivität muß daher größer als 99 % sein. Innerhalb der NMR-Meßmethode verlaufen die hier untersuchten Beispiele der A-O-U also stereospezifisch.

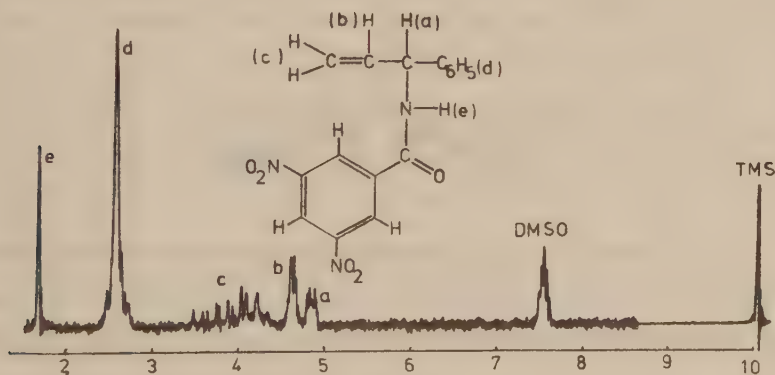


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum von 3-(3,5-Dinitrophenyl)-amino-3-phenyl-1-propen 7g bei 60 MHz in $\text{DMSO}-d_6$ mit TMS als internem Standard

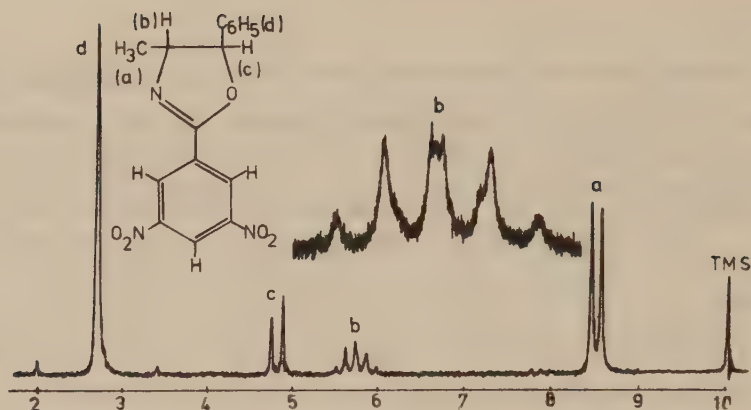


Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4-methyl-5-phenyloxazolin **16b** bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

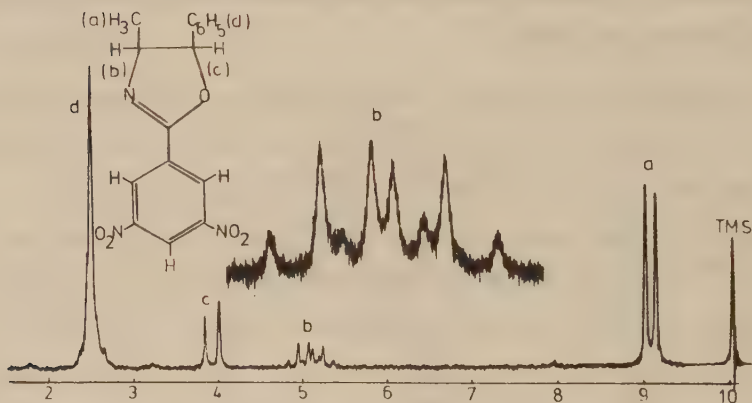


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4-methyl-5-phenyloxazolin **16a** bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

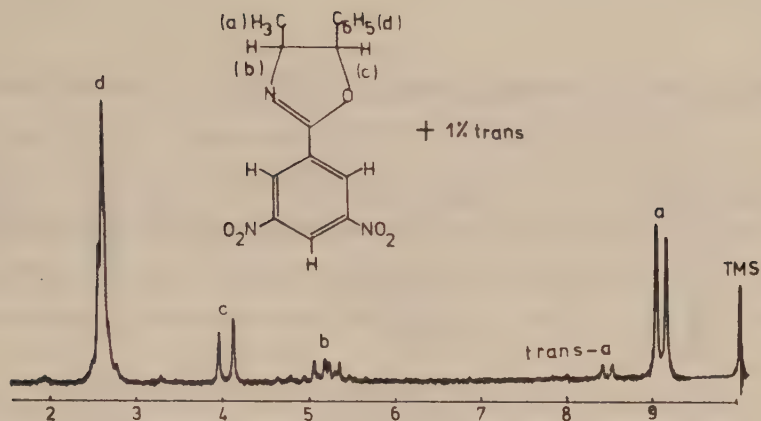


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4-methyl-5-phenyloxazolin **16a** mit Zusatz von 1 % 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4-methyl-5-phenyloxazolin **16b** bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Die NMR-Spektren der Oxazoline **16** gestatten den Schluß, daß die Umlagerung **15** $\longrightarrow$ **16** unter Retention abläuft. Die Kopplung vicinal-ständiger Protonen im Fünfring ist für die cis-Anordnung größer als für trans-ständige Wasserstoffatome (Lit. 53). Das entspricht der Karplus-Regel (Lit. 54 und 55). Dies gilt auch für das Oxazolinsystem, wie eine Reihe von Autoren zeigen konnten (Lit. 56, 57 und 58). Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten sind gemäß Tabelle 9 nur klein; beim Vorliegen beider cis-trans-isomerer Oxazoline stellen die Unterschiede der Kopplungskonstanten jedoch ein klares stereochemisches Kriterium dar.

Ein weiteres massenspektrometrisches Kriterium für die Oxazolin-konfiguration bei Derivaten, die an C^4 und C^5 ein Proton

Tab. 9 NMR-Kopplungskonstanten vicinaler Protonen in Position C⁴ und C⁵ am Oxazolinring 16

Oxazolin <u>16</u>	Substituent X	$J_{H^4-H^5}$ (Hz)
<u>16a</u>	cis-CH ₃	9.5
<u>16b</u>	trans-CH ₃	8.0
<u>16c</u>	cis-CN	10.0
<u>16e</u>	cis-C ₆ H ₅	10.0
<u>16f</u>	trans-C ₆ H ₅	8.0

tragen, wurde von Osman angegeben (Lit. 59). Bei cis-Position der Wasserstoffe beobachtet man im Massenspektrometer Wasserstoffabspaltung, also die Dehydrierung zum Oxazol 19 und hiermit verbunden das Auftreten von Fragmenten (M - 2)⁺, die bei trans-4,5-disubstituierten Oxazolinen nicht beobachtet werden. Auch dieses Kriterium bestätigt meine Zuordnung, wie die letzte Spalte der Tabelle 6 zeigt.

4. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung

Die Abhängigkeit der A-O-U-Geschwindigkeitskonstante vom Lösungsmittel wurde am Beispiel des cis-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridins 15a untersucht. Molare Lösungen dieser Substanz wurden bei 150.0 °C in das Oxazolin 16a umgewandelt und die abnehmende Konzentration des Aziridins mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeitlich bestimmt, wobei jeweils das Dublett der Methylgruppe als Meßbande und die drei Aromatenprotonen der

3,5-Dinitrobenzoylgruppe als innerer Standard dienten. Die Zeit-Umsatzkurven gehorchten dem kinetischen Gesetz erster Ordnung. Endprodukt war in allen Fällen das cis-4-Methyl-5-phenyloxazolin 16a. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Dort finden sich auch die E_T -Werte, die als Maß für die Lösungsmittelpolarität dienen (Lit. 60 und 61).

Tab. 10 RG-Konstanten 1.Ordnung der Umlagerung des cis-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridins 15a zum 2-Oxazolin 16a in verschiedenen Lösungsmitteln bei 150.0 °C

Solvens	$k_1 \times 10^5$ s ⁻¹	log k_1	E_T (25 °C) kcal/mol
Benzol	11.1	1.045	34.5
Chlorbenzol	14.7	1.167	37.5
o-Dichlorbenzol	15.2	1.182	38.5 ^a
Nitrobenzol	22.2	1.346	42.0
Nitromethan d ₃	26.7	1.427	46.3

^a (Lit. 62)

Das folgende Diagramm E_T gegen log k zeigt, daß eine lineare Beziehung zwischen der Polarität des Lösungsmittels und der Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante besteht. Geht man von Benzol zu Nitromethan d₃, so findet man eine Beschleunigung um den Faktor 2.4. Im polaren Lösungsmittel lagert das Aziridin also rascher um als im unpolaren Medium. Die Lösungsmittelabhängigkeit ist aber nur schwach ausgeprägt.

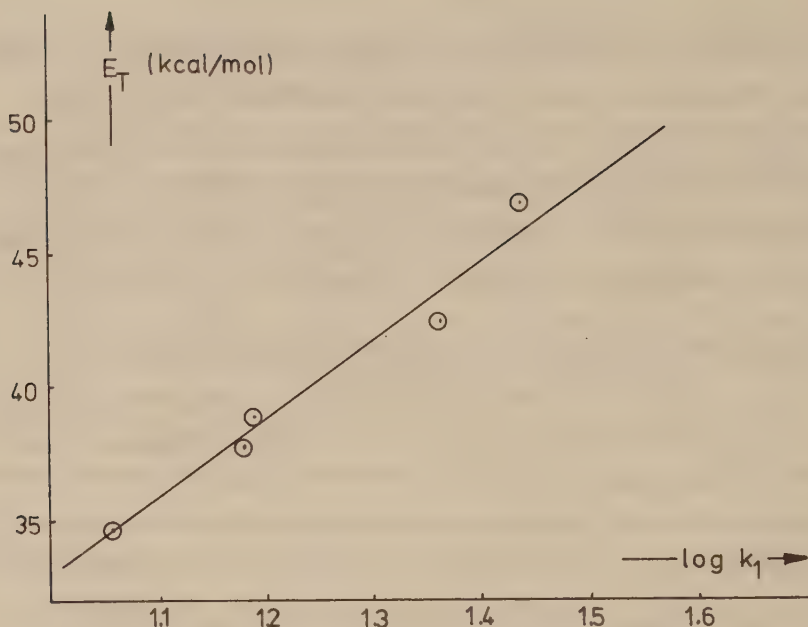


Abb. 14 Diagramm E_T gegen $\log k_1$ der Umlagerung des cis-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridins 15a zum 2-Oxazolin 16a in verschiedenen Lösungsmitteln bei 150.0 °C

5. Säuren- und Basenkatalyse der Umlagerungsgeschwindigkeit

Wie empfindlich reagiert die Geschwindigkeit der A-O-U auf Säure- oder Basezusatz?

a) Einer Probe von 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin 15d in o-Dichlorbenzol wurden 5 Mol-% 3,5-Dinitrobenzoesäure zugesetzt und auf 102.3 °C erhitzt. Die Umlagerung verläuft auch mit Säurezusatz eindeutig und ausschließlich zum 2-Oxazolin 16d, wie das NMR-Spektrum der thermolysierten Lösung zeigt. Bei der

selben Temperatur wurde die Kinetik der Umlagerung mit 5 Mol-% Säurezusatz bestimmt. Die Tabelle 11 gibt den Vergleich der so ermittelten RG-Konstante mit derjenigen, die ohne Säurezusatz erhalten wurde.

Tab. 11 RG-Konstanten 1.Ordnung der Umlagerung des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridins 15d in das 2-Oxazolin 16d mit und ohne Säurezusatz bei 102.3 °C

Probenart	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
ohne Säurezusatz	5.9
mit 5 Mol-% 3,5-Dinitrobenzoesäure	12.1

Demnach haben 5 Mol-% Säurezusatz eine Reaktionsbeschleunigung um den Faktor zwei zur Folge. Die Geschwindigkeit der A-O-U unterliegt also eindeutig einer Säurekatalyse.

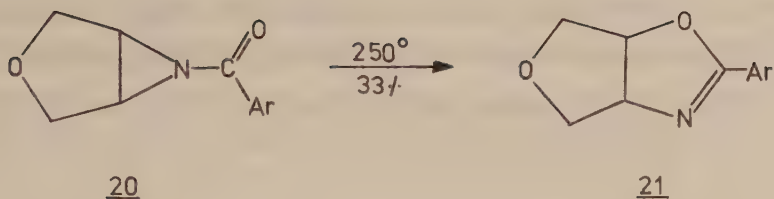
b) Einer weiteren Probe des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridins 15d wurden zur Untersuchung auf Basenkatalyse 5 Mol-% Triäthylamin zugesetzt. Dabei trat bereits bei Raumtemperatur spontan eine Reaktion ein, bei der sich die ursprünglich blaßgelbe Lösung rasch über hellrot nach tief dunkelrot hin verfärbte. Ein nach zwei Minuten aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte, daß sämtliche Signale der Ausgangsverbindung verschwunden waren. Dafür fand man jetzt einige neue, sehr breite Banden, die jedoch keinesfalls von Oxazolinprotonen stammten. Nach weiteren drei Minuten schied sich ein dunkelrotes, zähes, unlösliches Harz ab, das nicht mehr weiter analysiert werden konnte. Zusatz von Aminen führt hier also nicht zu Oxazolinen.

Die Tatsache, daß N-acylierte Aziridine mit Basen sehr rasch zu offenkettigen Produkten polymerisieren, ist seit einigen Jahren an zahlreichen Beispielen studiert worden (Lit. 63) und bestätigt den soeben beschriebenen Befund.

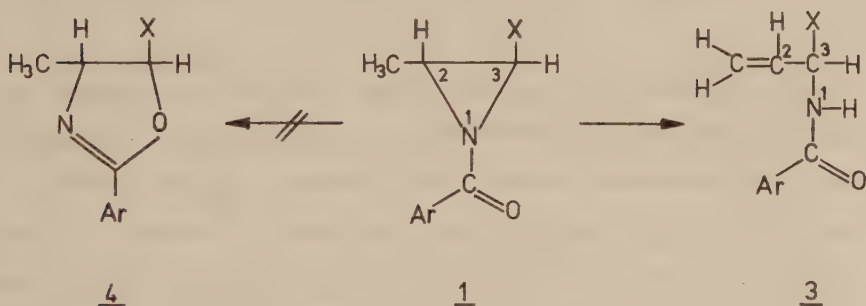
6. Qualitative Geschwindigkeitsphänomene der Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung

Es war nicht Ziel dieser Arbeit, Substituenten in Position C¹ und C³ des Aziridinringes systematisch zu variieren und den Einfluß der unterschiedlichen Substituenten auf die Geschwindigkeit der Umlagerung zu messen. Das vorliegende Material und Beobachtungen aus der Literatur lassen aber einige qualitative Schlüsse auf Geschwindigkeitsphänomene dieser Ringöffnung zu.

Der Grundkörper, das 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridin zersetzt sich bei 170 °C; ein definiertes Endprodukt ließ sich nicht isolieren. Bei Einführung einer Methyl- oder Alkylgruppe (letztere mit mindestens einem Wasserstoffatom am α -C-Atom) tritt die Fanta-Reaktion ein (Lit. 31). Die Oxazolin-Umlagerung ist zu erzwingen, wenn der Übergangszustand der Fanta-Reaktion sterisch ungünstig wird, wie etwa im 3-Oxa-6-aza-aro-yl-bicyclo[3.1.0]hexan 20; es ist hier aber eine Temperatur von 235 - 250 °C vonnöten. Bei 185 - 195 °C wurden nur 6 % vom Oxazolin 21 und Ausgangsmaterial isoliert (Lit. 64).



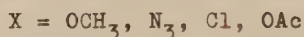
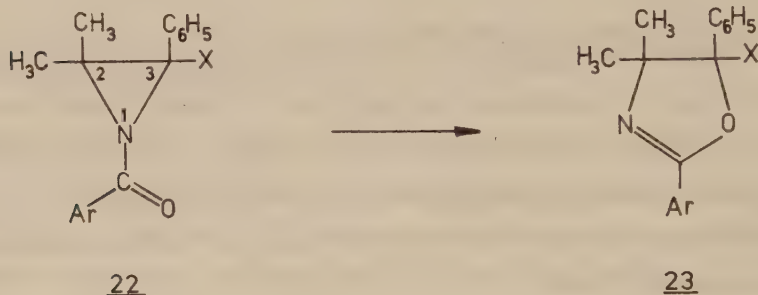
Meine Studien der Fanta-Reaktion haben gezeigt, daß auch Substituenten, die Radikalzentren gut stabilisieren können, wie etwa die Nitril- oder die Carbonestergruppe, keineswegs zu einer wesentlichen Beschleunigung der Oxazolin-Umlagerung beitragen. Ich fand kein Oxazolin oder ein sich davon ableitendes Produkt.



Auch die interne Konkurrenz der Substituenten Phenyl an C³ gegen Cyan an C² in 15c verläuft eindeutig so, daß nur ein 4-Cyan-5-phenyloxazolin erhalten wird, daß also das den Phenylrest tragende Ringkohlenstoffatom C³ des Aziridins die Bindung zum Stickstoff N¹ spaltet.

Hingegen kennt die Literatur Befunde, bei denen die A-O-U immer dann besonders leicht abläuft, wenn ein Elektronendonsubstituent an C³ haftet (Lit. 65).

So lagert z.B. das 2,2-Dimethyl-3-methoxy-3-phenyl-1-arylaziridin 22 ebenso wie die 3-Azido- oder die 3-Chlorverbindung schon unter milden Bedingungen in das Oxazolin 23 um und ergibt kein Fanta-Produkt (Lit. 66).



Allerdings kann hier die nucleophile Katalyse nicht immer rigoros ausgeschlossen werden. Es läßt sich aber wohl feststellen, daß elektronenliefernde Substituenten X am Aziridinkohlenstoff C³ die Ringerweiterung zum Oxazolin begünstigen. So nimmt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Umlagerungsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge ab: $\text{OCH}_3 > \text{N}_3 > \text{Cl}$. Mit $X = \text{OAc}$ findet keine Reaktion mehr statt.

7. Mechanistische Diskussion der N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung

Bevor ich einen mit meinen experimentellen Ergebnissen zu vereinbarenden Mechanismus der A-O-U vorschlage, ist es nötig den Hintergrund dieser Reaktion zu durchleuchten. Man kann die

A-O-U als einen Spezialfall der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung ansehen, von der heterocyclische Analoga wohl dokumentiert sind. Hierzu gehören die Ringerweiterung der Alkylidencyclopropylamine zu 1-Pyrrolinen (Lit. 67 und 68),



die thermische Gleichgewichtseinstellung zwischen Cyclopropylaldehyden und 2-Dihydrofuranen (Lit. 69 und 70)



und schließlich die Ringerweiterung der 2-Vinylaziridine zu 3-Pyrrolinen (Lit. 71 und 72).

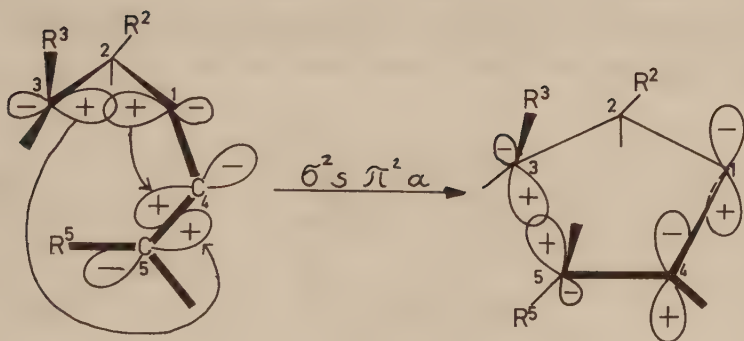
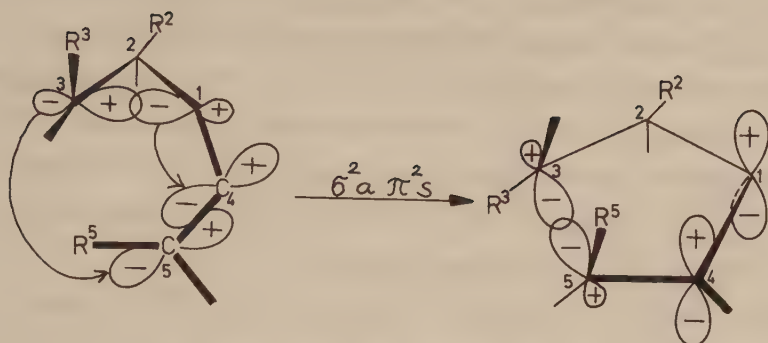


Am intensivsten bearbeitet ist zweifellos die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung (Lit. 73, 74, 75, 76 und 77) und

ich kann nicht daran vorbeigehen, meine Ergebnisse der A-O-U im Rahmen der dort erhaltenen Resultate zu diskutieren.

Es hat sich in jüngster Zeit erwiesen, daß die thermische Ringöffnung des Cyclopropanes einer Orbitalsymmetriekontrolle unterliegt. Die Isomerisierung von optisch aktivem trans-1,2-Bisdeuterocyclopropan liefert, wenn die Bindung zwischen den beiden Deuterium tragenden C-Atomen bricht, nur das Enantiomere (Lit. 78), was eine Doppelrotation dieser beiden C-Atome in einer mehr oder weniger konzertierten Reaktion impliziert. Dieses Experiment gab keine Auskunft, ob eine Konrotation oder Disrotation vorlag und ob eine Zwischenstufe durchlaufen wurde. Der energetische Vorzug der Doppelrotation geht verloren, wenn man das System durch Substituenten verändert. Schon zwei Trisdeuteromethylgruppen anstelle der zwei Deuteriumatome und zwei weitere Methylgruppen liefern gemischte Isomerisierungswege (Lit. 79).

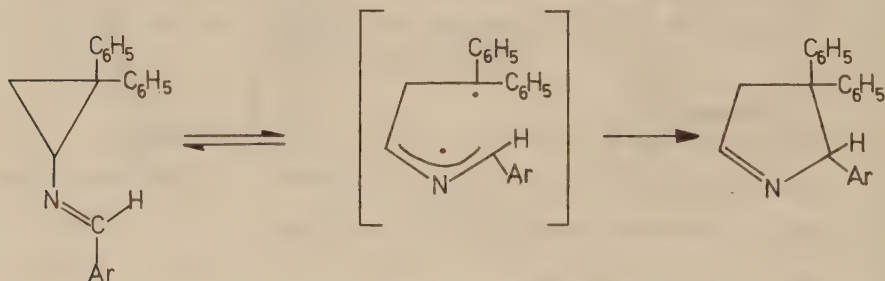
Die Einführung einer Vinylgruppe am Cyclopropanring eröffnet dem System keine energetisch günstige Umlagerungsmöglichkeit zum Cyclopenten. Woodward und Hoffmann haben darauf hingewiesen, daß es zwei "erlaubte" Wege (1 = antarafaciale 1,3-Wanderung mit Inversion an C^3) und (2 = suprafaciale 1,3-Wanderung mit Retention an C^3) vom Vinylcyclopropan zum Cyclopenten gibt, die beide sowohl als sigmatrope 1,3-Wanderungen der Bindung C^1C^3 nach C^5 , als auch als intramolekulare $\sigma^2 + \pi^2$ -Cycloadditionen betrachtet werden können (Lit. 80).



Die Experimente zeigen aber (Lit. 77), daß diesen Reaktionstypen kein energetischer Vorzug zukommt und auch andere Prozesse beschritten werden. Als zusätzliche Komplikation wird neben der Umlagerung zum Fünfring auch die Cyclopropanisomerisierung beobachtet, und meist ist dies die raschere Reaktion. Während die experimentellen Befunde mehrerer Arbeits-

gruppen ähnliche Resultate zu Tage gefördert haben, sind die Interpretationen dieser Ergebnisse recht unterschiedlich. Huisgen und Mulzer postulieren für den Fall der Isomerisierung von 2,2-Diphenyl- und 1,2,2-Triphenyl-styrylcyclopropanen Diradikalzwischenstufen. Doering bevorzugt das Konzept des kontinuierlichen Diradikals (Lit. 81), bei dem die Umlagerung ohne Zwischenstufe durch eine Kombination von Streck- und Drehbewegungen erfolgen soll. Wegen mangelnder Überlappung der vor der Reaktion gebundenen und neu zusammenführenden Zentren im Übergangszustand wird auch hier die Orbitalsymmetriekontrolle zu einem quantitativ unbedeutenden Problem.

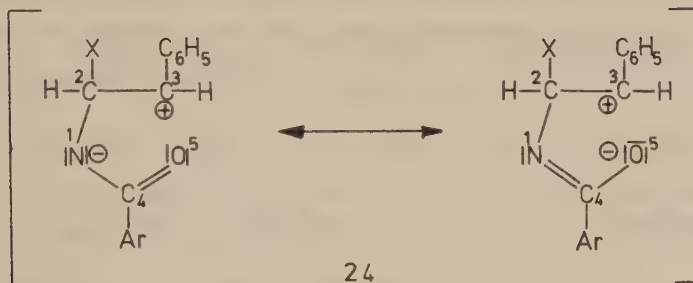
Gut untersucht ist weiterhin die Umlagerung der N-Arylidencyclopropylamine zu 1-Pyrrolinen (Lit. 67 und 68).



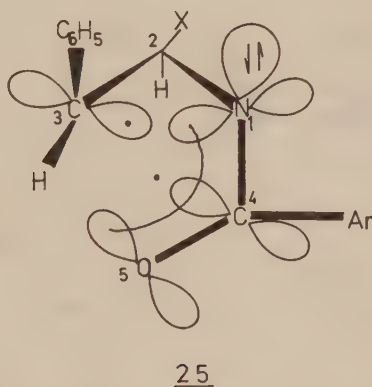
Auch hier ist die Racemisierung optisch aktiven Ausgangsmaterials rascher als die Umlagerung; ein Diradikal wurde als Zwischenstufe angenommen.

Die von mir erarbeiteten Ergebnisse der A-O-U passen sich nicht zwanglos in die hier referierten Konzepte ein. Die ge-

ringe Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstante der A-O-U schließt das Ionenpaar 24 als Zwischenstufe mit einiger Sicherheit aus.

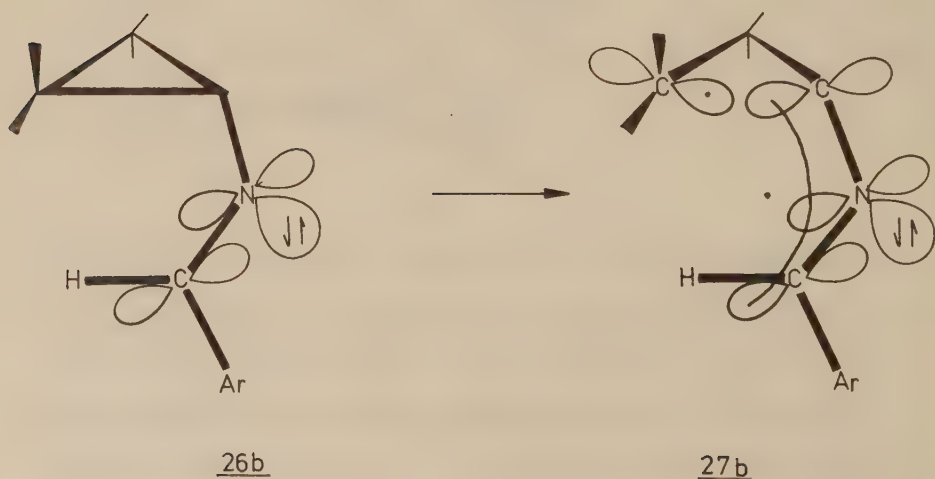
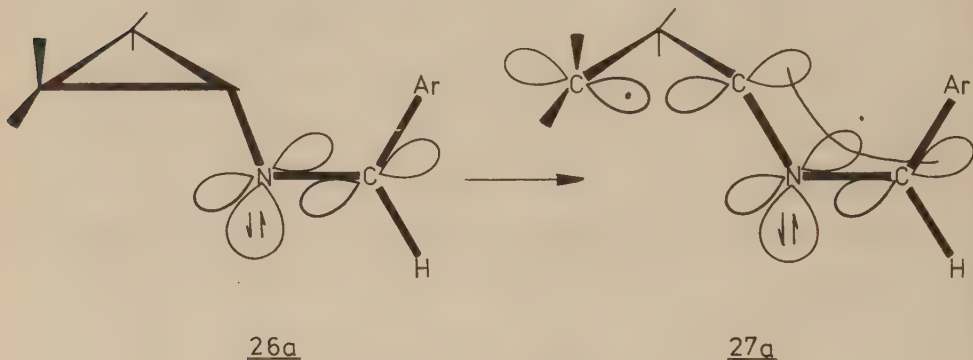


Aber auch das Diradikal 25 ist nur mit wenig realistischen Hilfsannahmen als intermediäre Spezies der Umlagerung aufrecht zu erhalten.



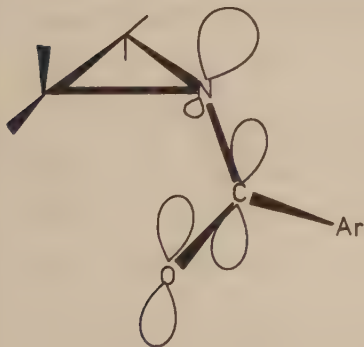
Es erklärt zwar die Regiospezifität der A-O-U zutreffend, denn eine Phenylgruppe stabilisiert ein Radikalzentrum besser als die Nitril- oder die Methylgruppe (19 kcal/mol gegenüber 8 bzw. 6 kcal/mol) (Lit. 82 und 83).

Ein starker Einwand gegen das Diradikal 25 scheint sich aber aus der Stereospezifität der Umlagerung und der fehlenden Isomerisierung des Ausgangsmaterials zu ergeben. Die Stereospezifität der A-O-U ist nur erreichbar, wenn die Ringschlußreaktion zum 2-Oxazolin viel rascher abläuft als die Rotation um die Bindung C^2C^3 , also wenn $k_{\text{Umlag.}}/k_{\text{Isom.}} > 100$. Man erinnere sich,

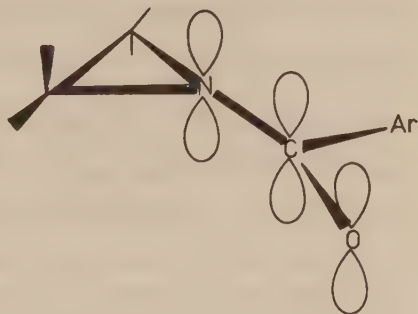


daß das Verhältnis der analogen RG-Konstanten $k_{\text{Umlag.}}/k_{\text{Isom.}}$ beim Vinylcyclopropan stets kleiner als eins war und beim Arylidencyclopropylamin gar 0.01 betrug (Lit. 77, 67 und 68). Als Grund wurde hierfür die ungünstige Population der zur Umlagerung nötigen Konformation 26b gegenüber 26a angegeben (Lit. 67 und 68).

Es ist in der Tat denkbar, daß dieses Argument für Acylaziridine nicht zutrifft. Die mögliche Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und der Carbonylgruppe des Acylrestes könnte den Ablauf der A-O-U entscheidend beeinflussen. Diese Wechselwirkung ist zweifellos optimal, wenn die an dieser Resonanz beteiligten Atome planar angeordnet sind (also wie in 29).



28



29

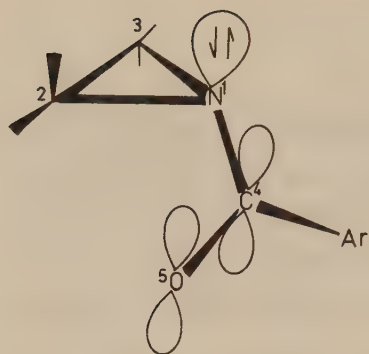
Der Amidstickstoff ist aber bestrebt, eine pyramidale Konfiguration anzunehmen. Selbst im Formamid wird diese Tendenz nicht aufgegeben (Lit. 84): die ca. 20 kcal/mol an Mesomerieenergie

führen aber dazu, daß hier die Stickstoffpyramide stark abgeflacht wird und die beim Durchschwingen zu durchschreitende, am Stickstoff trigonale Konfiguration nur um ca. 1 kcal/mol höher liegt als der Grundzustand. Es ist seit geraumer Zeit bekannt, daß diese Inversionsbarriere im Aziridin und für alle seine Derivate energetisch höher liegt als die offenkettiger Analoga (Lit. 85 und 86). Das Anwachsen der Ringspannung im Stickstoffdreiring beim Übergang von der pyramidalen in die trigonale Konfiguration wird als Hauptursache für dieses Phänomen verantwortlich gemacht. Dies führt dazu, daß N-Acylaziridine am Stickstoff nicht eben sind, wie Röntgendaten gezeigt haben (Lit. 39). Die Inversionsbarriere wird aber durch die in 29 angedeutete Säureamidresonanz so stark herabgesetzt, daß sie experimentell (durch NMR) nicht mehr bestimmbar wird (Lit. 87 und 40) und ihr Betrag nicht wesentlich höher als 6 kcal/mol zu liegen kommen sollte (Lit. 87).

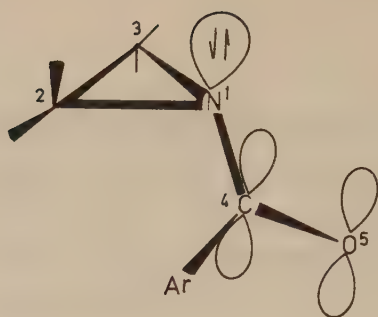
Die pyramidale Konfiguration des Stickstoffs in 28 läßt eine optimale Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der Carbonylgruppe des Acylrestes nicht zu. Dies wird sichtbar in den IR-Spektren der Acylaziridine, die recht hohe Carbonyl-Streckfrequenzen (ca. 1730 cm^{-1}) aufweisen (Lit. 88) und in der gesteigerten Reaktivität der Carbonylgruppe gegenüber reduzierenden Agenzien (wie etwa LiAlH_4), die die Acylaziridine zu vorzüglichen Ausgangsverbindungen für die Überführung der Carboxyl- in die Aldehydfunktion werden läßt (Lit. 88 und 89). Es ist aber sicherlich ganz unrealistisch anzunehmen, daß in 28 keine stabilisierende Wechselwirkung zwischen

freiem Elektronenpaar am Stickstoff und Carbonylgruppe mehr vorhanden wäre. Eine solche müßte in einer Rotationsbarriere der Acylgruppe um die Achse N^1C^4 in 28 sichtbar werden. Solche Rotationsbarrieren sind meines Wissens nicht intensiv gesucht (Lit. 87) und zahlenmäßig nicht dokumentiert worden. Ich bin also weitgehend auf Spekulationen angewiesen und weise der Größe dieser Wechselwirkung einen Bereich von etwa 4 - 7 kcal/mol zu. Ich vermute also, daß die Säureamidmesomerie in 28 auf etwa ein Viertel bis ein Drittel des Betrages offenkettiger Analoga abgesenkt ist.

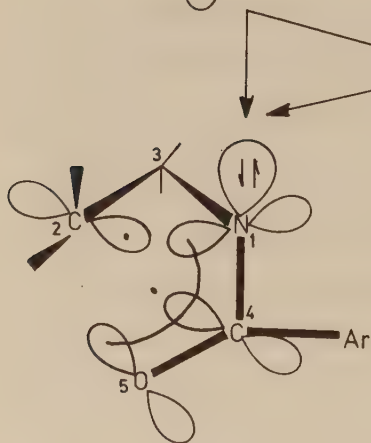
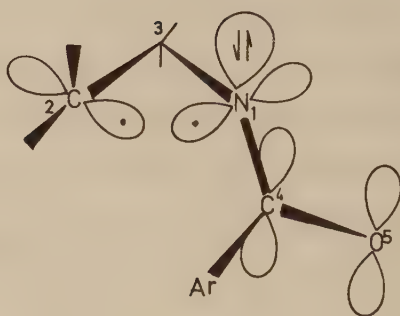
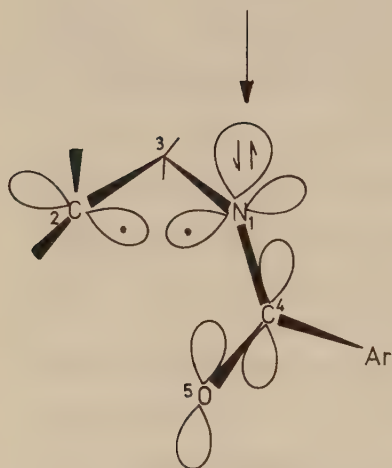
Mit dieser Vorbemerkung läßt sich leicht zeigen, daß bei der A-O-U eine zu 27a analoge Konformation weniger wahrscheinlich ist als eine 27b-ähnliche. Öffnet sich die Bindung N^1C^2 in 30a oder 30b "quasi-homolytisch", so könnte die Acylgruppe erst nach Rotation um N^1C^4 das am Stickstoff entstehende Radikalzentrum stabilisieren. Diese Rotation könnte zu zwei Konformeren 31a und 31b führen, von denen nur 31a den Ringschluß zuläßt, und zudem aufgrund der Tatsache, daß in 31b die "großen Gruppen" eclipsed zu einander stehen, energetisch günstiger liegt und hauptsächlich populiert wird. Die rasche Ringschlußreaktion aus der Konformation 31a über die Zentren C^2O könnte also hier erfolgreich konkurrieren mit der Rotation des Kohlenstoffs C^2 um die Bindungsachse C^2C^3 . Es erstaunt allerdings, daß 31b innerhalb der Genauigkeit meiner Analytik nicht populiert zu sein scheint und auch die Rotation um die oben genannte Achse gar nicht sichtbar wird.



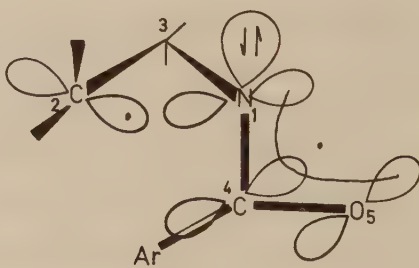
30a



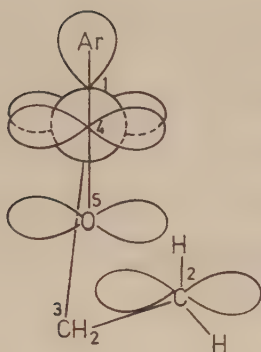
30b



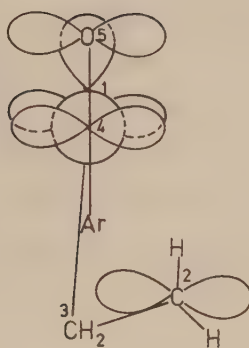
31a



31b

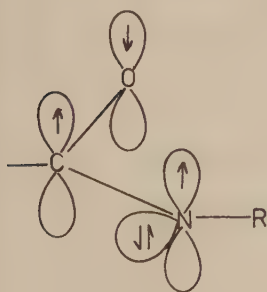


31a

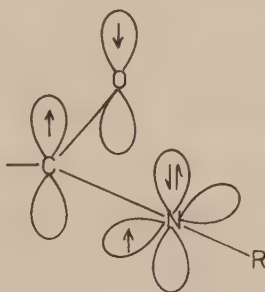


31b

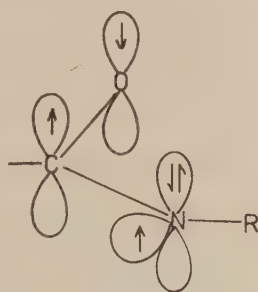
Die Schwierigkeit, das Diradikal 25 hier als Zwischenstufe zu akzeptieren kommt von einer anderen Seite. Stellt das Heteroallylradikal des einen Zentrums (OC^4N^1) überhaupt ein lokales Energieminimum dar? Diese Frage ist nicht neu, sie führt auf die Elektronenkonfiguration eines Acylaminoradikals. Das Radikalzentrum am Stickstoff kann entweder in Konjugation zur Carbonylgruppe stehen (32a) oder sich in einem dazu orthogonalen Orbital befinden (32b oder 32c).



32a

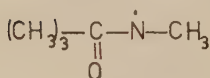


32b

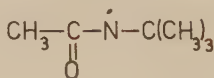


32c

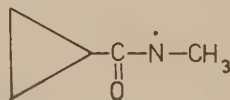
Die Frage nach der relativen Energie von 32a, 32b und 32c ist in letzter Zeit von einigen Arbeitskreisen intensiv behandelt, aber noch nicht eindeutig gelöst worden. Danen und Mitarbeiter (Lit. 90 und 91) erhielten als erste brauchbare ESR-Spektren des Pivaloylmethylamido- und des Acetyl-tert.-butylamido-Radikals 33a und 33b, Koenig und Mitarbeiter (Lit. 92) das Cyclopropylcarbonyl-methylamido-Radikal 33c.



33a

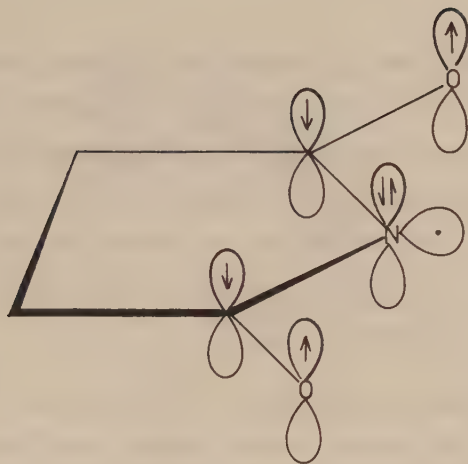


33b



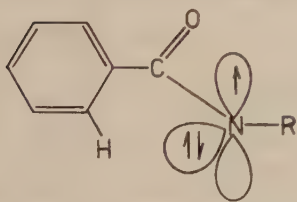
33c

Die Kopplung des freien Elektrons zu den zum Stickstoff nachbarständigen Methylprotonen in 33a und 33c (29.3 und 29.8 Gauss) und die zum Stickstoff (15.00, 15.70 und 14.9 Gauss für 33a, 33b und 33c) zeigen, daß das Radikalzentrum weitgehend am Stickstoff lokalisiert ist und daß sich das freie Elektron in einem p-Orbital befinden muß. Damit scheidet 32c aus. Koenig versucht durch MO-Rechnungen (INDO) zwischen 32a und 32b zu entscheiden. Die experimentellen Kopplungskonstanten werden besser durch 32b wiedergegeben, 32a besitzt aber die niedrigere Energie. Die unrealistische Bevorzugung gewinkelter Strukturen gegenüber gestreckten Atomgruppierungen ist ein bekannter Mangel semi-empirischer Verfahren (Lit. 93). Die Autoren nehmen an, daß für große Reste R 32b Energieminimum werden könnte. Für das Succinimidylradikal 34 wird die $\dot{\sigma}$ -Struktur allgemein akzeptiert (Lit. 94 und 95).

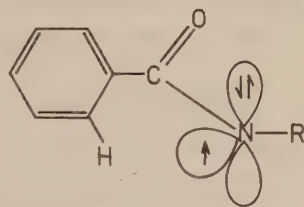


34

In einer jüngst erschienenen Publikation von Brown und Lawson (Lit. 96), die den NMR-CIDNP-Effekt nutzen, wird 32a energetisch bevorzugt (siehe auch Lit. 97). In dieser Arbeit wird die Abwesenheit eines CIDNP-Phänomens in der o-Position des Aromaten als Hinweis für die Konfiguration 35a angesehen.



35a



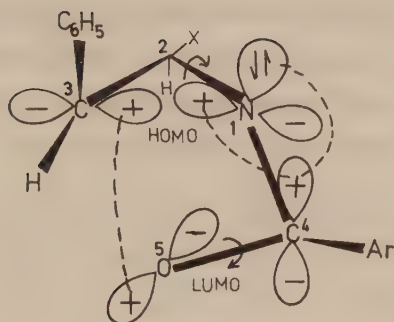
35b

Die Beobachtung gründet sich auf negative Evidenz; man wird diese Arbeit deshalb nur mit Vorbehalt als endgültige experimentelle Entscheidung bezüglich der aufgeworfenen Fragestellung akzeptie-

ren können. Auch ohne die endgültige Entscheidung ob 32a oder 32b die niedrigste Energie zukommt, kann gesagt werden, daß das Radikalzentrum am Stickstoff nur eine verminderte Stabilisierung durch die Acylgruppe erfährt. Dieses Resultat und das bei aller Ausgewogenheit der Diskussion doch erstaunliche Ergebnis der hohen sterischen Reinheit der A-O-U machen einen Diradikalmechanismus wenig attraktiv.

Wenn ionische oder radikalische Zwischenstufen bei der A-O-U unwahrscheinlich gemacht werden können, dann bleibt nur eine Synchronreaktion übrig. Ein "kontinuierliches Diradikal" mit einem zu 25 ähnlichen Übergangszustand und weitgehender (oder voller) Bindungsbrechung zwischen N^1 und C^3 und schwacher (oder noch nicht einsetzender) Bindungsbeziehung zwischen O und C^3 scheitert am gleichen Argument: Die Acylgruppe kann diesen Übergangszustand nicht besonders gut stabilisieren. Die A-O-U muß also eine konzertierte Reaktion mit gleichzeitig erfolgender Bindungslösung zwischen C^3 und N^1 und Bindungsbildung zwischen C^3 und O sein.

Die Säureamidmesomerie zwingt den Carbonylkohlenstoff in die sogenannte parallele Anordnung, d.h. das p-Orbital am Carbonylkohlenstoff liegt in der Ebene, die die Dreiringebene senkrecht halbiert. Die Bewegung der Atome, die zum Endprodukt führt, läßt sich dann durch Rotationen um die Achsen N^1C^2 und C^4O^5 beschreiben, wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffs außerhalb der Ringebene zu liegen kommt und die Unterseite des p-Orbitals des Carbonylsauerstoffs die Bindungsbeziehung mit der Orbital-



36

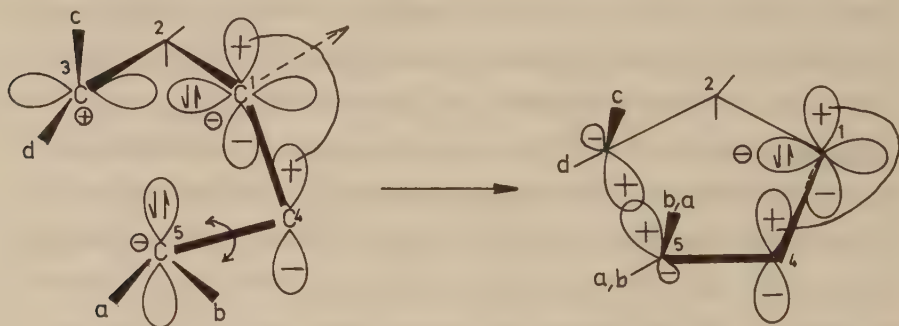
hälfte an C^3 einnimmt, die die Bindung C^3N^1 im Dreiring gebildet hat. Ein solcher Vorgang, formal als $\sigma^2s + \pi^2a$ -Prozeß zu bezeichnen, ist "erlaubt" nach den Regeln von Woodward und Hoffmann (Lit. 80) und läuft, wie bereits für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung abgeleitet, unter Retention bezüglich der Substituenten an C^2 und C^3 ab. Er liefert außerdem nach Fukui (Lit. 98) eine energiegünstige HOMO-LUMO-Wechselwirkung der an der Umlagerung beteiligten Teilorbitalsysteme. Die stetig abnehmende Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem Carbonylkohlenstoff wird kompensiert durch die im Zuge der Reaktion einwachsende Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital des Carbonylkohlenstoffs und dem Stickstofforbital, das die Bindung zu C^3 aufgibt.

Vierelektronenprozesse vom Typ $6^2s + \pi^2a$ sind oft gekennzeichnet durch sterisch hochgespannte Übergangszustände. Das trifft

für 36 nicht zu. Man kann aus Modellen leicht entnehmen, daß im Grundzustand von 36 die untere p-Orbitalhälfte am Sauerstoff (in 36 mit der positiven Phase) dem zu bindenden Zentrum C^3 näher zu liegen kommt als die obere Hälfte.

Während mir die bisektische Anordnung des Carbonylkohlenstoffs als "conditio sine qua non" erscheint, sollte es energetisch leicht möglich sein, die Konfiguration am Stickstoff im Übergangszustand einzuebnen.

Die Analyse des Umlagerungsprozesses aus der Konformation 37 heraus ist lehrreich für das Problem insgesamt:



37

Ich habe in 37 die Heteroatome von 36 durch Kohlenstoff ersetzt. Der Prozeß zum Fünfring kann durch Translation des Zentrums C^1 in Pfeilrichtung ablaufen. Die Doppelbindung zwischen C^1 und C^4 bleibt dann während der ganzen Umlagerung erhalten. Das Carbanion-Zentrum an C^5 rotiert so, daß das p-Orbital in der Ringebene zu liegen kommt. Die Rotationsrichtung ist indeterminiert

(gekennzeichnet durch den Doppelpfeil), wodurch isomere Fünfringe mit cis-ständigen Substituenten c,a bzw. c,b entstehen können. Orbitalsymmetriekontrolle scheint hier irrelevant. Man spricht in diesem Fall wohl besser von einer intramolekularen nucleophilen Substitution an einem Dreiring, die unter Retention am Zentrum C³ abläuft. Man kann die A-O-U auch unter diesem Gesichtspunkt sehen. Es ist also das freie Elektronenpaar am Zentralatom des Dreiringes, das die A-O-U zu einem Spezialfall der Heterovinylcyclopropanumlagerung macht, die gekennzeichnet ist durch synchronen Ablauf und Konfigurationserhaltung bezüglich der Zentren C² und C³.

C. RG-Konstanten der Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine

1. Ergebnisse

Nachdem der Mechanismus der A-O-U den zu Anfang dieses Kapitels gestellten Voraussetzungen für ein kinetisches "Walsh-Orbital-Experiment" entspricht, war es nötig, die RG-Konstanten der Umlagerung 15 → 16 zu bestimmen. Die Methode der kinetischen Messungen gleicht derjenigen bei der "Fanta-Reaktion" verwendeten und braucht nicht näher ausgeführt zu werden. Der mittlere Fehler der in Tabelle 13 angegebenen k₁-Werte ergab sich aus einigen Doppelbestimmungen zu ± 3 %. Die direkt gemessene RG-Konstante der Umlagerung 15b → 16b + 7g stellt die Summe k₁ Fanta-Reaktion + k₁ Oxazolinumlag. der beiden, zum Allylamid 7g und Oxazolin 16b führenden k₁-Werte dar, die entspre-

chend ihrem Ausbeuteanteil aus k_1 Fanta-Reaktion + k_1 Oxazolinumlag. bestimmt wurden.

Tab. 12 Summe der RG-Konstanten 1.Ordnung k_1 Fanta-Reaktion + k_1 Oxazolinumlag. der Umlagerung des trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl-2-methyl-3-phenylaziridins 15b zum trans-2-Oxazolin 16b bzw. zum Allylamid 7g in o-Dichlorbenzol

t ° C	129.8	119.9	109.8
$(k_1 \text{ Fa} + k_1 \text{ Ox}) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	6.72	2.97	1.24

Die Ergebnisse meiner kinetischen Untersuchungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die Aktivierungsparameter wurden wieder nach Arrhenius und Eyring mit Hilfe des Arrhey-Rechenprogramms ermittelt. Für die RG-Konstanten wurde ein mittlerer Fehler von $\pm 3 \%$ angenommen. Für die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsenthalpie beträgt der mittlere Fehler jeweils 0.3 kcal/mol, für die Aktivierungsentropie 2 e.u.

2. Diskussion der kinetischen Daten

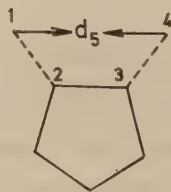
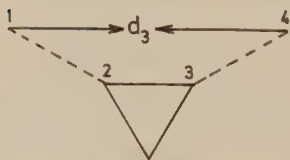
Die vierte Spalte der Tabelle 13 enthält die auf 120 °C extrapolierten k_1 -Werte der thermischen A-O-U. Die 2,3-Diphenylaziridine 15e und 15f besitzen doppelte Umlagerungschance. Deshalb muß man ihre k_1 -Werte halbieren, will man sie mit denen von 15a - 15d vergleichen. Trotzdem findet man noch recht annehmbare Substituenteneffekte vor. So lagert das 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin 15d als Grundkörper dieser Reihe

Tab. 13 RG-Konstanten 1.Ordnung und Aktivierungsparameter
der Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitroben-
zoyl)-3-phenylaziridine 15 zu 2-(3,5-Dinitrophenyl)-
2-oxazolinen 16 in o-Dichlorbenzol

Aziridin	t °C	$k_1 \times 10^5$ s ⁻¹	$k_1^{120^\circ} \times 10^5$ s ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	E_A kcal/mol
<u>15a</u>	161.0	36.6				
cis-	150.0	15.2	1.09	28.2	-10.0	29.1
CH ₃	140.0	6.6				
<u>15b</u>	129.8	46.3				
trans-	119.9	21.4	21.6	23.8	-15.3	24.6
CH ₃	109.8	9.3				
<u>15c</u>	140.0	29.9				
cis-	130.0	13.3	5.7	26.0	-12.4	26.8
CN	120.3	5.8				
<u>15d</u>	122.7	34.7				
	112.5	14.7	27.8	24.9	-12.0	25.7
H	102.3	5.9				
<u>15e</u>	149.9	61.3				
cis-	140.2	25.3	3.5	30.9	-1.0	31.7
C ₆ H ₅	129.9	9.4	1.8 ^a		-2.4 ^a	
<u>15f</u>	120.3	16.5				
trans-	110.0	6.9	16.0	24.5	-14.1	25.3
C ₆ H ₅	99.7	2.8	8.0 ^a		-15.5 ^a	

^a korrigiert für den statistischen Faktor 2

25 mal schneller zum 2-Oxazolin 16d um als das cis-1-(Dinitrobenzoyl)-2-methyl-3-phenylaziridin 15a zu 16a. Insgesamt ist die Breite des Substituenteneffektes gegenüber der Fanta-Reaktion jedoch deutlich geschrumpft. Auch hier fällt auf, daß cis-2,3-disubstituierte Modelle langsamer umlagern als die trans-Isomeren. Der Faktor der k_1 -Werte von 15f/15e beträgt 4.4, der von 15b/15a gar 19.8. Wenn auch das experimentelle Material recht mager ist, so bietet sich doch eine überzeugende Erklärung dieser Effekte an. Betrachtet man maßstabsgetreue, räumliche Modelle der 2-substituierten 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine und der 4-substituierten 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazoline, so fällt auf, daß der Abstand der vicinalen Substituenten in den Aziridinen 15 einen größeren Betrag aufzuweisen hat als in den Oxazolin 16. Mit normalen CC-Bindungslängen von 1.54 Å und mit den Bindungswinkeln 1-2-3 = 2-3-4 von 116 ° am Dreiring (Lit. 99) und 109 ° am Fünfring errechnen sich $d_3 = 2.89$ Å für das Cyclopropan und $d_5 = 2.54$ Å für das Cyclopentan.



Der kleinere Abstand bewirkt bei den Oxazolin 16 eine stärkere Kompression der van der Waals-Radien von Phenylgruppe und Substituent X. Im Zuge einer synchronen Ringerweiterung nimmt

also diese repulsive Wechselwirkung kontinuierlich zu. Damit ist auch hier die Reihe der cis-disubstituierten Acylaziridine keine günstige Modellreihe um kleine Substituenteneffekte erkennen zu lassen. Dies zeigt die Tabelle 14 ziemlich deutlich.

Tab. 14 Relative RG-Konstanten der Umlagerung der cis-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine 15 zu cis-2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolinen 16 bei 120 °C in o-Dichlorbenzol

Aziridin	k_1 rel (120 °C)	$\Delta G^\ddagger_{120\text{ °C}}$ (kcal/mol)
<u>15d</u> X = cis-H	1.00	29.6
<u>15c</u> X = cis-CN	0.20	30.9
<u>15e</u> X = cis-C ₆ H ₅	0.06 ^a	31.8 ^a
<u>15a</u> X = cis-CH ₃	0.04	32.1

^a korrigiert für den statistischen Faktor 2

Das Modell mit dem besten Elektronendonator, der Methylgruppe, lagert am langsamsten um, der beste Akzeptor ist fünfmal rascher, isomerisiert aber doch wieder fünfmal langsamer als der Grundkörper 15d. Wenn mein sterisches Argument der wachsenden cis-Repulsion richtig ist, dann sollte sich dieser Effekt tatsächlich im Modell 15c mit der stäbchenförmigen Nitrilgruppe am wenigsten auswirken. Unter der Annahme, daß er vernachlässigbar klein ist, kann ich das Verhältnis der RG-Konstanten von 15d/15c = 5 als oberste Grenze eines möglichen kinetischen Walsh-Orbitaleffektes angeben. Seine Existenz sicher begründen

kann ich hier nicht.

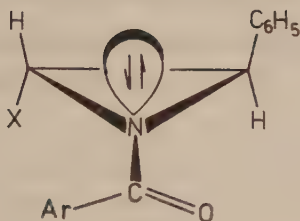
Auch die Modelle der trans-Reihe liefern nicht gerade klare Aussagen.

Tab. 15 Relative RG-Konstanten der Umlagerung der trans-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine 15 zu 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolinen 16 bei 120 °C in o-Dichlorbenzol

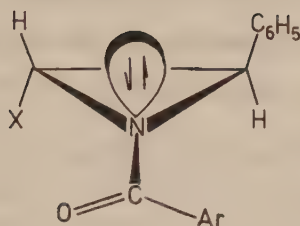
Aziridin	k_1 rel (120 °C)	$\Delta G^\ddagger_{120\text{ °C}}$ (kcal/mol)
<u>15d</u> X = H	1.00	29.6
<u>15b</u> X = trans-CH ₃	0.78	29.8
<u>15f</u> X = trans-C ₆ H ₅	0.29 ^a	30.6 ^a

^a korrigiert für den statistischen Faktor 2

Zwar lagert das Modell 15f mit dem schwachen Akzeptor Phenyl 3.5 mal langsamer um als der Grundkörper 15d, das Donormodell 15b ist aber nicht rascher als 15d. Dieser Effekt kommt nicht ganz unerwartet. Ich postuliere als nicht unvernünftige Voraussetzung, daß der Carbonylsauerstoff den Benzylkohlenstoff von der Unterseite, also aus der Konformation 38a heraus, angreift. 38b scheint für X = CH₃ aber energetisch günstiger als 38a; die sterische Repulsion zwischen Methyl- und Arylgruppe tritt nicht auf, damit ist 38b bevorzugt populiert und die aus 38a erfolgende Umlagerung verlangsamt. Für X = H scheinen 38a und 38b energiegelich zu sein.



38a



38b

Wenn meine kinetischen Daten der N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung wohl kaum als Beweis für das Auftreten eines "kinetischen Walsh-Orbitaleffektes" gewertet werden können, so scheint mir zusammenfassend doch die Feststellung gerechtfertigt, daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen Substituenten am Kohlenstoff und dem Aziridinring nur von bescheidenem Energiebetrag sein kann.

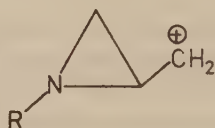
IV. Ringöffnungsreaktionen von 2-Azidoaziridinen

A. Einführung

In Kapitel II und III konnte an zwei Modellreaktionen deutlich gemacht werden, daß die thermische Ringöffnung des Aziridinsystems nur mäßig von der elektronischen Natur jener Substituenten abhängt, die an dem Zentrum haften, das der brechenden Bindung gegenüber liegt. Diese Experimente ließen den Schluß zu, daß den Walsh-Orbitalen des Aziridins keine hohe Elektrophilendonorqualität zukommt. Es erschien mir reizvoll, diese

Aussagen an einem Modell zu prüfen, bei dem die Elektronenakzeptornatur des exocyclischen Substituenten ganz besonders stark ausgeprägt ist.

Im leeren p-Orbital des 2-Aziridylmethylkations 39 liegt ein solches System vor. In der Tat zeigten Solvolyseexperimente an geeigneten Ausgangsverbindungen, daß 39 die leichte Bildungstendenz des Cyclopropylcarbinylkations verloren hat (Lit. 100).



39

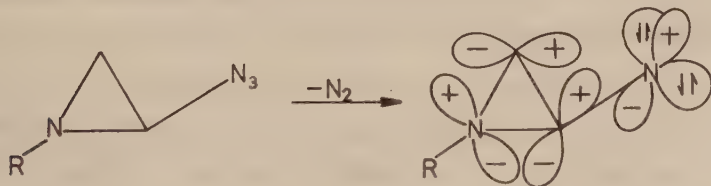
Das unbesetzte p-Orbital eines Singlett-Nitrens zählt ebenfalls zu den "Par-Excellence-Akzeptoren". Am Cyclopropanring haftend, führt die HOMO-(Cyclopropan)-LUMO-(Nitren)-Wechselwirkung in 40 zu einer Stabilisierung von ca. 10 kcal/mol, wie STO-3G ab-initio-Rechnungen (Lit. 101) an der folgenden isodesmischen Reaktion ergaben:



40

$$\Delta H = -9.6 \text{ kcal/mol}$$

Der bemerkenswert leichte Zerfall der Cyclopropylazide scheint seine Ursache in der "Walsh-Orbital-Stabilisierung" des Cyclopropylnitrens zu haben (Lit. 15). Unter diesem Aspekt war die Synthese und die Untersuchung der Thermolyse eines 2-Aziridylazids ein lohnendes Projekt. Auch in 41, dem Aziridylnitren, sollte sich eine mögliche Wechselwirkung zwischen leerem p-Orbital am exocyclischen Stickstoff und den Walsh-Orbitalen des Dreiringes in der Thermolysegeschwindigkeit des Aziridinazids widerspiegeln. Der Vergleich der Zerfallskonstanten des Azidoaziridins mit der offenkettiger Alkylazide einerseits und der des Cyclopropylazids andererseits könnte Rückschlüsse auf die Qualität einer solchen Wechselwirkung zulassen.



41

Dies war der Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über Azidoaziridine. Es sei vorweggenommen, daß die von mir erarbeiteten Beiträge zur Chemie dieser Verbindungsklasse nur in geringem Maße geeignet waren, die hier aufgeworfene Problematik zu beantworten. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden deshalb weit über das ursprünglich abgesteckte Ziel hinausführen.

B. Die Synthese von 2-Azidoaziridinen

1. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester

HX-Additionen an die gespannte CN-Doppelbindung des Azirininringes sind bisher wenig systematisch untersucht (Lit. 102). Unter geeigneten Reaktionsbedingungen und bei günstiger Substitution lassen sich mit Hilfe dieser Reaktion hohe Ausbeuten an Azidoaziridinen isolieren. Neben einem Arylrest in Position 2 des Azirins erwies sich eine elektronenanziehende Gruppe in 3-Stellung als besonders günstig.

Den 2-Phenylazirincarbonsäureäthylester 43 hatte Nishiwaki (Lit. 103 und 104) durch thermische Umlagerung aus dem Isoxazol 42 erhalten:



Diese interessante Reaktion kann man auch, wie ich fand, mühelos auf Derivate mit substituiertem Arylrest übertragen. In Tabelle 16 finden sich Ausbeuteangaben und die wichtigsten spektroskopischen Daten der Azirincarbonester 43a - 43d.

Zur Aziridinazidsynthese wurden Lösungen von 43 in Tetrachlorkohlenstoff mit Stickstoffwasserstoffsäure im gleichen Lösungs-

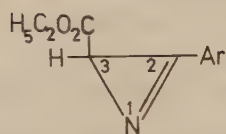
Tab. 16 Ausbeuten der 2-Aryl-3-azirincarbonsäureäthylester 43, IR-Frequenzen der CN-Schwingungen und chemische Verschiebungen der Ringprotonen C³H

Azirin	Arylrest	Ausbeute (%)	IR-CN-Bande (cm ⁻¹)	Chem. Versch. τ (ppm)
<u>43a</u>	m-CF ₃ -C ₆ H ₄	54	1770	7.18
<u>43b</u>	p-Cl-C ₆ H ₄	80	1760	7.30
<u>43c</u>	C ₆ H ₅	76	1760	7.30
<u>43d</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	58	1765	7.40

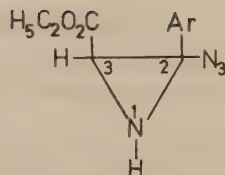
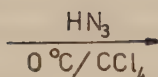
mittel versetzt und die Addition bei 0 °C durchgeführt. Der Fortgang der Reaktion ließ sich durch Abnahme des Azirin-Ringprotonensignals im NMR halbquantitativ erfassen. Die in Schema 3 angeführten Reaktionszeiten geben den Umsatzpunkt bei vergleichbaren Ausgangskonzentrationen an 43 und Stickstoffwasserstoffsäure an, bei dem das Azirinsignal im NMR nicht mehr zu erkennen war.

Der Trend in der Additions geschwindigkeit von Stickstoffwasserstoffsäure an die Azirine 43a - 43d ist klar sichtbar. Je stärker elektronenanziehend der Substituent am Arylrest, umso schneller verläuft die Reaktion. Das Azirin 43d mit dem p-Methoxyphenylrest als bestem Elektronendonator in dieser Reihe reagiert auch nach 10 Tagen und fünffachem Überschuß an Stickstoffwasserstoffsäure nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis legt nahe, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Bindung zwischen dem Azidstickstoff und dem elektrophilen

Schema 3



43

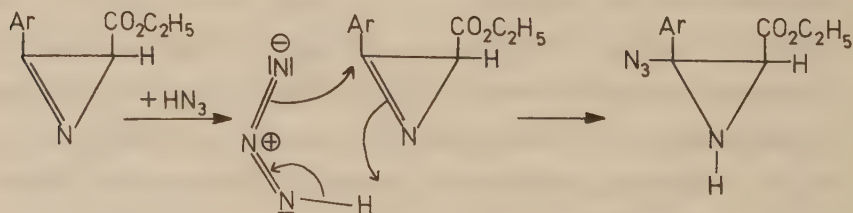


44

Reaktionszeit (h)

<u>43a</u>	24	<u>44a</u>
<u>43b</u>	50	<u>44b</u>
<u>43c</u>	84	<u>44c</u>
<u>43d</u>	nach 240 h keine Reaktion	

Kohlenstoffatom C² des Azirins geschlossen wird. Es ist denkbar, daß auch hier, wie für die Stickstoffwasserstoffsäureaddition an Cyclopropane (Lit. 105) nachgewiesen, eine cis-Addition vorliegt, für die der folgende Ablauf vorgeschlagen sei:



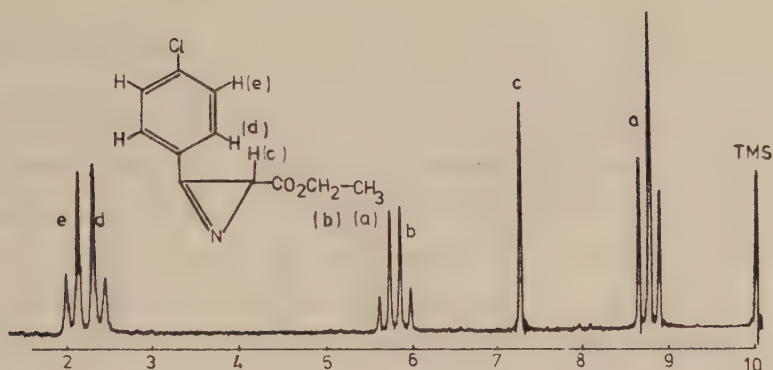


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von 2-(p-Chlorphenyl)-3-azirincarbon-säureäthylester 43b bei 60 MHz in CCl_4 mit TMS als internem Standard

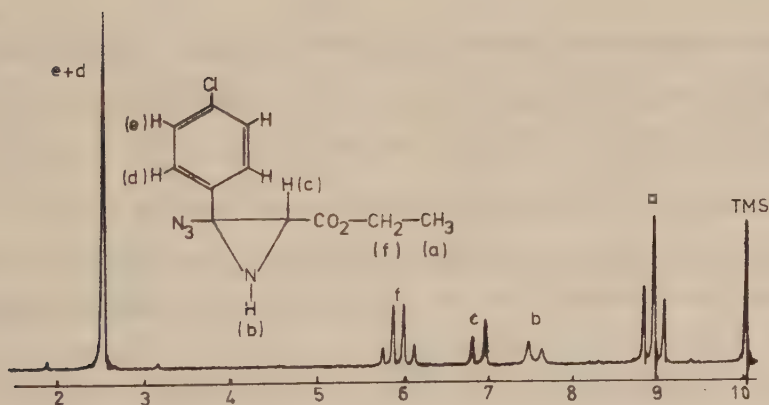


Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von 2-Azido-2-(p-chlorphenyl)-3-azirindincarbon-säureäthylester 44b bei 60 MHz in CCl_4 mit TMS als internem Standard

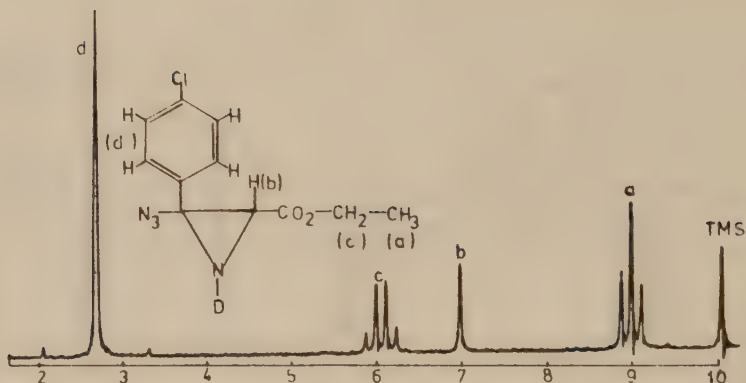


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum von 2-Azido-2-(p-chlorphenyl)-3-aziridincarbonsäureäthylester 44b-D nach Austausch des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffs gegen Deuterium bei 60 MHz in CCl_4 mit TMS als internem Standard

Nicht unerwähnt bleiben soll, daß ein Versuch, die Stickstoffwasserstoffsäure-Addition bei 20°C durchzuführen, nur harzartiges, polymeres Material erbrachte.

Die aus der 0°C -Addition isolierten 1:1-Addukte fielen in brauchbarer Ausbeute an, wie die Tabelle 17 zeigt. Die kristallinen Aziridinazide erwiesen sich als einheitliche Substanzen und auch die Mutterlaugen zeigten im NMR keine Signale von weiteren Verbindungen. Die sehr leichte Löslichkeit in nahezu allen organischen Solventien, die geringe thermische Stabilität und die niedrigen Schmelzpunkte führten zu Isolationschwierigkeiten. Ich glaube, daß dies der Hauptgrund dafür ist, daß sich in den isolierten Ausbeuten deutlich ein Fehlbetrag zu 100 % erkennen läßt; nach NMR-Analyse verläuft die Reaktion

nämlich quantitativ.

Die Strukturzuordnung gründet sich, neben dem Syntheseweg, auf spektrale Daten, die ebenfalls in Tabelle 17 zusammengefaßt sind. Hinzuweisen ist dabei auf die im IR auftretende Schwingung der NH-Gruppe und des Azidsystems sowie auf das im NMR mit dem am Stickstoff haftenden Wasserstoff koppelnde Aziridinringproton (die Kopplung verschwindet bei Austausch des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs gegen Deuterium).

Tab. 17 Ausbeuten und einige spektroskopische Daten der
Aziridinazide 44

Aziridin- azid	Ausbeute (%)	IR (cm ⁻¹)		NMR (CCl ₄ , τ)	
		(-NH)	(-N ₃)	(C ³ -H)	(-NH)
<u>44a</u>	68	3250	2120	6.80	7.47
<u>44b</u>	60	3300	2100	6.90	7.58
<u>44c</u>	75	3270	2100	6.96	7.63

Für das Azidoaziridin 44c wurde die ¹³C-¹H-Kopplung des Aziridinringprotons zu 182 Hz bestimmt.

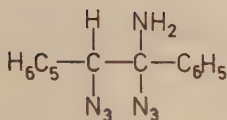
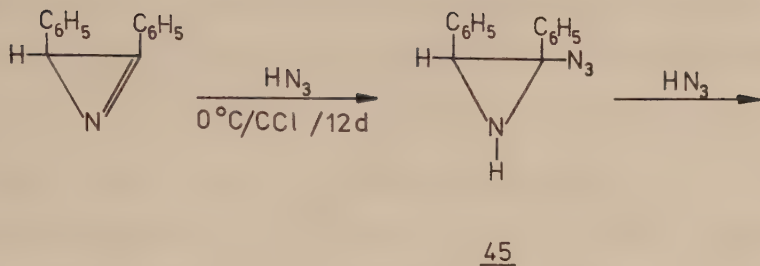
Als chemischer Beweis für die Konstitution von 44 mag die Stickstoffwasserstoffsäureabspaltung dienen, die sich mit Pyridin bei Raumtemperatur erzwingen läßt. Mit dieser Base tritt eine Gleichgewichtsreaktion ein, die von beiden Seiten abläuft. Ausgehend von reinem Aziridinazid 44c sieht man im IR wie im NMR mit Pyridin als Lösungsmittel auch die Signale des Azirins 43c.

Ungelöst hingegen ist die Konfiguration der Aziridinazide bezüglich der Zentren C^2 und C^3 . Ich vermag nur Aussagen über die hohe sterische Reinheit der isolierten Produkte zu machen, nicht aber darüber, ob Aryl- und Carbonestergruppe cis- oder transständig angeordnet sind.

2. 2-Azido-2,3-diphenylaziridin

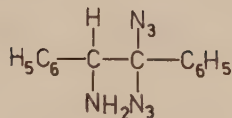
Auch das leicht zugängliche 2,3-Diphenylaziridin (Lit. 106 und 35) ließ sich mit Stickstoffwasserstoffsäure zur Reaktion bringen. Zu beachten war hier allerdings, daß das Endprodukt 45 unter den gewählten Bedingungen nicht stabil gegen Stickstoffwasserstoffsäure war, sondern in einem nachgeschalteten, relativ langsamen Prozeß ein Bisaddukt 46 ergab. Aus diesem Grund führte man die Primäraddition am besten bei NMR-Kontrolle unter Zugabe von fünf kleinen Stickstoffwasserstoffsäure-Portionen über einen Zeitraum von 12 Tagen durch. Dabei entstanden kaum nachweisbare Mengen des Bisaddukts 46.

Das 2-Azido-2,3-diphenylaziridin wurde als ölige Substanz erhalten, deren Struktur sich auf Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektrale Daten stützt, wobei wieder der NH- und der asymmetrischen $N=N=N$ -Streckschwingung besonderer diagnostischer Wert zukam. Überschüssige Stickstoffwasserstoffsäure überführte das 2,3-Diphenylaziridin in das kristalline Produkt 46, für das die endgültige Struktursicherung noch aussteht.



46a

oder



46b

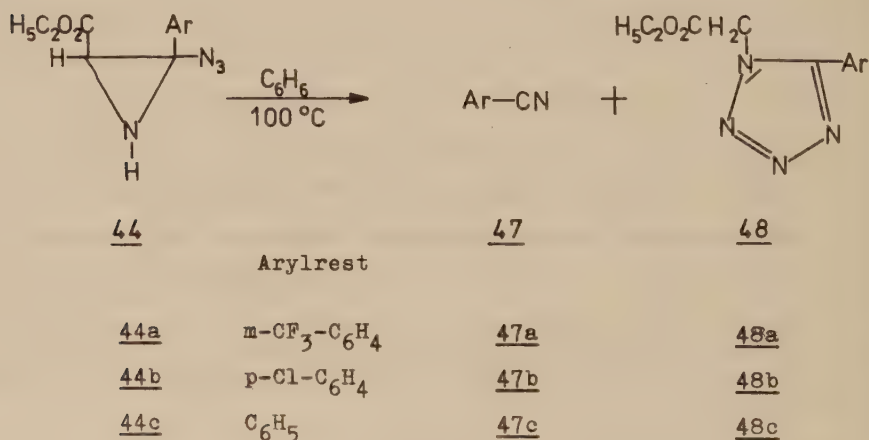
Nicht unerwähnt bleiben soll, daß ich auch versuchte, an 2-Phenylaziridin Stickstoffwasserstoffsäure zu addieren. Es gelang mir aber nicht, hier ein definiertes Produkt zu isolieren. Nach 20 Tagen in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C war neben einem klebrigen Harz immer noch reichlich Ausgangsmaterial vorhanden.

C. Thermolyse der 2-Azidoaziridine

1. Thermolyse der 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäure-äthylester

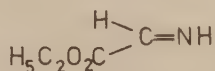
Die Thermolyse der 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester 44a, 44b und 44c erfolgte im Temperaturbereich zwischen

80 und 100 °C. Um zu vermeiden, daß bei einer eventuell thermisch ausgelösten Stickstoffwasserstoffsäure-Eliminierung diese aus dem Gleichgewicht durch Entweichen entfernt würde, führte man die Versuche zum thermischen Verhalten der Azidoaziridine stets in abgeschmolzenen Ampullen durch. Unter diesen Bedingungen ließen sich die entsprechenden Azirine 43a, 43b und 43c als Endprodukte der thermischen Zersetzung von 44a, 44b und 44c nicht beobachten. Wie sich zweifelsfrei aus den isolierten Produkten ergab, läuft neben der Stickstoffabspaltung eine zweite Reaktion ab, die ein zu 44 isomeres Produkt 48 liefert.



Neben den Arylcyaniden 47 (Ausbeute ca. 50-60%), deren Struktur durch Vergleich mit unabhängig vorbereitetem Material gesichert wurde, entstand in einer Ausbeute von ca. 40 - 50 % der 1-(5-Aryl)-tetrazolylessigsäureäthylester 48 und daneben ein rötliches Harz, das ich nicht weiter charakterisieren konnte.

Das zu 47 fehlende Bruchstück wäre das Imin des Glyoxylsäure-
äthylesters 49, dessen rasche Polymerisation in der Literatur
bereits beschrieben wurde (Lit. 107).



49

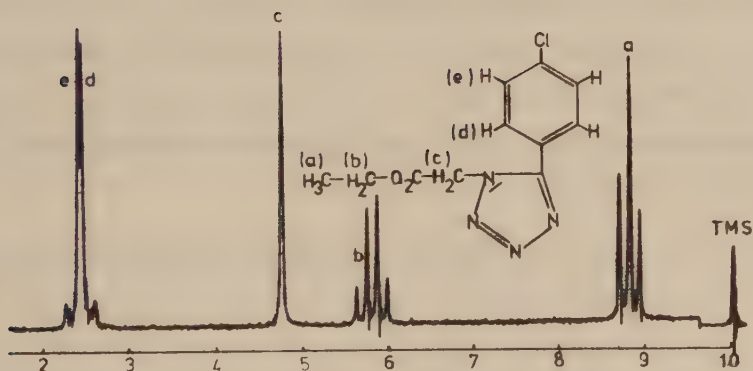
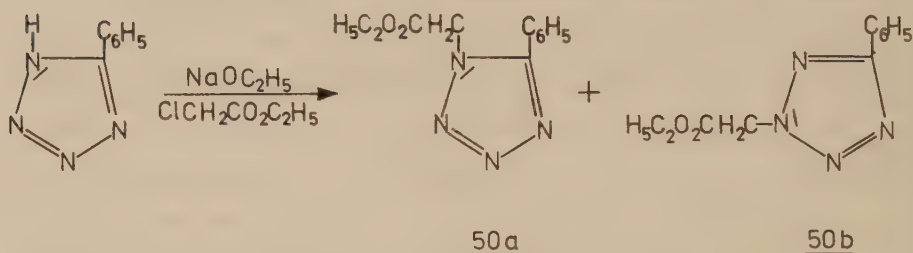


Abb. 18 ¹H-NMR-Spektrum von 1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-
essigsäureäthylester 48b bei 60 MHz in CDCl₃ mit
TMS als internem Standard

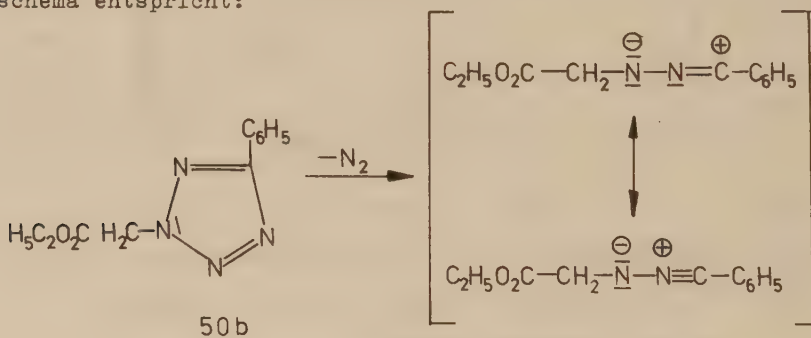
2. Struktursicherung des Tetrazolylessigesters 48

Das Tetrazol 48c wurde durch unabhängige Synthese aus 5-Phenyl-
tetrazol und Chloressigsäureäthylester (Lit. 108) erhalten. Bei
dieser Reaktion entstanden zwei isomere Tetrazole 50a und 50b

im Verhältnis 20:80, die sich durch präparative Schichtchromatographie trennen ließen.



Das in geringerer Menge auftretende Produkt war identisch mit 48c. Die Strukturzuordnung von 50a und 50b gelang eindeutig durch Massenspektrometrie. Nur das Isomere 50b zeigt ein Signal der Masse 204 (16 %), das dem folgenden Fragmentierungsschema entspricht:



Das Isomere 50a sowie das Tetrazol 48c aus der Azidthermolyse fragmentieren dagegen nicht unter Stickstoffverlust und ein Spaltprodukt der Masse $M - \text{N}_2$ ist in den Massenspektren nicht vorhanden. Das Isomerenpaar 50a/50b teilt diese Eigenschaft mit dem Isomerenpaar 1-Methyl-5-phenyltetrazol und 2-Methyl-5-phenyltetrazol, welches nach bekannter Vorschrift dargestellt

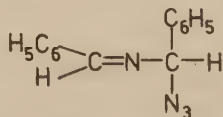
(Lit. 109) und massenspektrometrisch untersucht wurde. Bei der 2,5-disubstituierten Verbindung stellt das $M - N_2$ -Fragment das intensivste Signal (= Basispeak) im Massenspektrum dar, während das Signal des Fragments der nämlichen Masse im 1-Methyl-5-phenyltetrazolspektrum verschwindend klein ist (3 %). Das Verhalten 1,5- bzw. 2,5-disubstituierter Tetrazole im Massenspektrometer scheint eine gewisse Ähnlichkeit mit den thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufzuweisen. Bei der Thermolyse verlieren die 2,5-disubstituierten Vertreter molekularen Stickstoff bei niedrigeren Temperaturen als die 1,5-disubstituierten Tetrazole (Lit. 110 und 111).

3. Einige Anmerkungen zur Thermolyse des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins

Die Thermolyse des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins verlief weniger eindeutig. Nach zwölfstündiger Reaktionszeit bei 80 °C zeigte die benzolische Lösung von 45 immer noch eine kräftige Azidbande im IR, die aber gegenüber der Bande des reinen Ausgangsproduktes eine veränderte Form aufwies und nach tieferen Wellenzahlen verschoben war. Bei 2225 cm^{-1} war eine Nitrilbande zu beobachten, ein weiteres Signal lag bei ca. 1700 cm^{-1} . Die NMR-Untersuchung ergab, daß alles Ausgangsazid 45 verschwunden war. Die Aufarbeitung erbrachte neben Benzonitril ein honiggelbes, klebriges Rohöl, das weder durch Kristallisation noch durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden konnte und sich auch durch präparative Schichtchromatographie nicht auftrennen

ließ, das aber immer noch eine kräftige Azidschwingung im IR anzeigte und im NMR nur Signale zwischen $\tau = 2.13$ und $\tau = 3.33$ aufwies. Irgendwelche positive Anzeichen für das Vorliegen von 1-Benzyl-5-phenyltetrazol konnte ich nicht finden.

Ein weiteres brauchbares Ergebnis lieferte die Umsetzung des Thermolyse-Rohöls mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in Äthanol (nach Shriner und Fuson, Lit. 112), die einen kräftigen Niederschlag von Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone erbrachte. Ich vermute, daß das vorliegende Material als Hauptkomponente das Azid 51 enthielt. Diese Struktur erklärt die ermittelten spektroskopischen Daten ebenso wie die Hydrolyse zum Benzaldehyd.



51

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Thermolyse des 1-Azido-2,3-diphenylaziridins 45 in der Benzonitrilbildung durchaus Gemeinsamkeiten mit der der Aziridinazide 44 zeigt, das Fehlen von Verbindungen mit Tetrazolstruktur aber doch andeutet, daß hier auch alternative Reaktionswege befolgt werden können. Der Versuch einer mechanistischen Deutung der Thermolyse von 45 läßt sich erst durchführen, wenn über weitere Experimente zum Zerfall der Azide 44 berichtet wurde.

D. Mechanistische Untersuchungen zur 2-Azidoaziridin-thermolyse

Die bisher diskutierten Resultate der 2-Azidoaziridinthermolyse lassen noch nicht erkennen, auf welchem Weg sich die Endprodukte bilden. Es galt vorallem herauszufinden, ob das Benzonitril direkt aus dem Dreiringazid 44 entsteht, oder ob weitere Zwischenstufen, besonders das 2-Aziridylnitren 41, durchlaufen werden.

1. Quantitative Produktbestimmung

a. Zur Meßmethodik

Der Benzonitrilgehalt der thermolysierten benzolischen Lösung des Aziridinazids 44c wurde nach Verdünnen auf Meßkonzentration spektrophotometrisch im IR ermittelt. Das Signal der CN-Gruppe bei 2230 cm^{-1} diente als Meßbande. Mit Hilfe von Benzonitrillösungen bekannter Konzentration ließ sich für die verwendete IR-Fixküvette eine Konzentrations-Extinktions-Eichkurve aufstellen, die die unbekannte Konzentration der Meßlösung zu bestimmen gestattete. Der Tetrazolgehalt ergab sich aus der Signalintensität der Methylenprotonen von 48c im NMR, die gegen die Methylgruppe des Toluols als zugesetztem Standard erhalten wurde.

b. Das Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol 45c in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Aziridinazid 44c

Die mangelhafte Reproduzierbarkeit der exakten Ausbeuten für den Zerfall des Aziridinazids 44c ließ vermuten, daß das Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol konzentrationsabhängig ist. Die Tabelle 18 bringt die Ergebnisse einer quantitativen Studie.

Tab. 18 Produktausbeuten bei der Thermolyse des Aziridinazids 44c in Benzol (18 h bei 100 °C) mit Proben steigender Konzentration. Die Zahlen in Spalte 3 und 4 stellen Mittelwerte aus zwei unabhängigen Bestimmungen dar. Die mittleren Fehler betragen beim Benzonitril $\pm 1 \%$, beim Tetrazol $\pm 2 \%$.

Proben Nr.	Konzentration (mol/l)	Benzonitril- ausbeute (%)	Tetrazol- ausb. (%)	Summen- ausb. (%)
1	0.0887	66	32	98
2	0.2351	56	37	93
3	0.4981	48	40	88
4	0.5709	43	43	86
5	0.6416	40	44	84
6	0.9789	36	47	83
7	1.3609	31	52	83
8	1.7346	32	52	84
9	2.1768	32	52	84

Die Werte aus Spalte 3 zeigen, daß mit steigender Konzentration

der Ausgangsverbindung 44c der Anteil des Benzonitrils im Produktgemisch zunächst schnell (Proben Nr. 1 - 4), dann langsamer abnimmt (Proben Nr. 4 - 6), um sich schließlich auf einen unteren Grenzwert einzupendeln (Proben Nr. 7, 8 und 9). Genau das Gegenteil geschieht mit der Tetrazolausbeute. Sie nimmt zunächst rasch, dann langsamer zu und erreicht ebenfalls einen oberen Grenzwert bei den Proben Nr. 7, 8 und 9. Betrachtet man die Produktsummen in Spalte 5, so fällt auf, daß die Gesamtausbeute von Probe Nr. 1 bis Probe Nr. 9 kontinuierlich um ca. 14 % gesunken ist. Es ist mir nicht gelungen, diesen Sachverhalt völlig aufzuklären; ein weiteres Produkt wurde nicht entdeckt. Vermutlich laufen bei erhöhter Konzentration an Aziridinazid 44c unkontrollierte Nebenreaktionen in etwas größerem Ausmaß ab.

c. Der Einfluß des Substituenten im Aryl des 2-Aryl-2-azido-3-aziridincarbonsäureäthylesters auf das Verhältnis Arylnitril/Tetrazol

Ein sinnvolles Ergebnis ist für die Substituentenabhängigkeit des Aziridinazidzerfalls nach dem vorangegangenen Abschnitt nur zu erwarten, wenn die Thermolysen von 44a, 44b und 44c in exakt gleicher Konzentration durchgeführt werden. Die Tabelle 19 faßt solche Resultate zusammen.

Die Tabelle 19 lehrt, daß bei einer Ausgangskonzentration von 0.0887 mol/l stets mehr Benzonitril als Tetrazol gebildet wird. Das jeweilige Verhältnis beider Produkte hängt zwar vom Substituenten am Arylrest ab, eine Beziehung zu den Hammett'schen

Tab. 19 Produktverhältnisse bei der Thermolyse der Aziridinazide 44 in Benzol (Konzentration: 0.0887 mol/l, Reaktionszeit: 18 h, Temperatur: 100 °C). Die Zahlen in Spalte 3 und 4 stellen jeweils Mittelwerte aus zwei unabhängigen Bestimmungen dar.

Aziridinazid	6-Wert n. <u>Hammett</u> ^a	Benzonitril (%)	Tetrazol (%)	Summe (%)
<u>44a</u> Ar = m-CF ₃ C ₆ H ₄	0.430	57.0 ± 0.4	40.1 ± 0.7	97.1
<u>44b</u> Ar = p-ClC ₆ H ₄	0.227	70.4 ± 0.5	29.8 ± 0.5	100.2
<u>44c</u> Ar = C ₆ H ₅	0.000	66.1 ± 0.3	31.6 ± 0.6	97.7

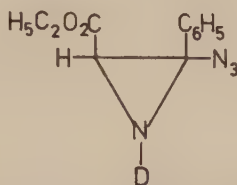
^a (Lit. 113)

6-Werten läßt sich aber nicht erkennen (Lit. 113). Auch hier zeigt die letzte Spalte, daß mit dem Tetrazol und dem jeweiligen Nitril die Zerfallsprodukte praktisch quantitativ erfaßt wurden.

d. Der Wasserstoff-Deuterium-Isotopie-Effekt bei der Produktbildung

Die Ergebnisse der Tabelle 18 legen nahe, daß die für die Bildung des Tetrazols 48c nötige Wasserstoffverschiebung vom

Stickstoff im Aziridinazid 44c zum Methylenkohlenstoff in 48c am produktbildenden Schritt beteiligt ist. Es ist daher reizvoll zu prüfen, ob sich bei Austausch von H gegen D im Aziridinazid 44c eventuell auftretende kinetische Isotopieeffekte bei der H- bzw. D-Verschiebung im Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol 48c niederschlagen.



44c-D

Das Aziridinazid 44c-D wurde durch fünfmaliges, kräftiges Schütteln einer Lösung von 44c in 100 ml Benzol mit jeweils 10 ml Deuteriumoxid (D-Gehalt: 99.75 %) erhalten. 44c-D zeigte im NMR keine Signale für NH. In Tabelle 20 sind die Ausbeuten an Benzonitril und Tetrazol angegeben.

Die Tabelle 20 bestätigt meine Vermutung. Bei annähernd gleichen Gesamtausbeuten steigt der Benzonitrilgehalt für 44c-D bei gleichzeitigem, kräftigen Rückgang des Tetrazolanteils. Damit ist ein Isotopieeffekt für die Produktbildung nachgewiesen.

Tab. 20 Produktverteilung des undeuterten und des deuterten Aziridinazids 44c bzw. 44c-D bei der Thermolyse in Benzol (Konzentration: 0.9789 mol/l, Reaktionszeit: 18 h, Temperatur: 100 °C). Die Werte in Spalte 2 und 3 stellen Mittelwerte aus zwei Bestimmungen dar.

Aziridinazid	Benzonitril (%)	Tetrazol (%)	Summe (%)
<u>44c</u>	36.2	47.2	83.4
<u>44c-D</u>	47.5	38.4	85.9

e. Abhängigkeit der Benzonitrilausbeute bei Zusatz von Säure

In vier weiteren Versuchen sollte festgestellt werden, inwieweit zugesetzte Verbindungen mit beweglichen Protonen die Benzonitrilausbeute verändern können. Äthanol und Phenol wurden deshalb jeweils äquimolar und in fünffachem Überschuß den benzolischen Lösungen des Aziridinazids 44c zugesetzt. Die Tabelle 21 bringt die Meßresultate.

Die Werte in Spalte 2 zeigen, daß weder ein Zusatz geringer Mengen protonenhaltiger Lösungsmittel, wie Äthanol, noch schwache Säuren, wie Phenol, einen wesentlichen Einfluß auf die Produktverteilung ausüben.

Tab. 21 Benzonitrilausbeuten bei der Thermolyse des Aziridinazids 44c mit verschiedenen Säurezusätzen in Benzol (Konzentration: 0.0887 mol/l, Reaktionszeit: 18h, Temperatur: 100 °C). Die Zahlen in Spalte 2 stellen jeweils Mittelwerte aus zwei unabhängigen Bestimmungen dar. Der mittlere Fehler beträgt durchschnittlich 1 %.

Solvens	Benzonitril (%)
Benzol	66.1
Benzol + 1 Moläquivalent Äthanol	68.8
Benzol + 5 Moläquivalente Äthanol	68.8
Benzol + 1 Moläquivalent Phenol	65.8
Benzol + 5 Moläquivalente Phenol	64.5

2. Kinetische Untersuchungen der 2-Azidoaziridin-Thermolyse

a. Meßmethode

Als Meßmethode hoher Zuverlässigkeit für den Aziridinazidzerfall erwies sich die IR-Spektroskopie. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gründen sich auf die abnehmende Intensität der bei ca. 2100 cm^{-1} auftretenden asymmetrischen Streckschwingung des Azidsystems, deren Intensität bis zu einer Durchlässigkeit von ca. 30 % dem Lambert-Beer'schen Gesetz gehorcht. Zur Durchführung der kinetischen Messungen benutzte ich die Ampul-
lentechnik. 0.5 - 1.0 ml von Aziridinazidlösungen der Konzentration 0.04823 mol/l wurden in kleine Ampullen abgeschmolzen,

diese jeweils für definierte Zeiten im Ulträrhermostaten bei konstanter Temperatur gehalten, der Inhalt der dann durch Eiswasser abgeschreckten Ampulle in das Innere einer 0.2 mm Fixküvette gespritzt und die Intensität der Meßbande bei 2100 cm^{-1} bestimmt. Auf diese Weise ließ sich der Zerfall bis zu ca. 90 % Umsatz gut verfolgen. Die Reproduzierbarkeit der k-Werte ergab sich zu $\pm 1\%$.

b. Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter

Während das Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol 48c deutlich von der Konzentration des eingesetzten Aziridinazids 44c abhängt, ließ sich dies für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Zerfalls von 44c nicht bestätigen. Die Thermolyse von 44c folgt sowohl bei einer Anfangskonzentration von 0.04823 mol/l als auch bei einer solchen von 0.4823 mol/l eindeutig bis zu hohen Umsätzen (88 bzw. 86 %) dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die ermittelten k_1 -Werte betragen 33.9×10^{-5} bzw. $34.5 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. In Tabelle 22 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von 44c bei drei Temperaturen sowie die Aktivierungsparameter zusammengefaßt; letztere wurden mit Hilfe des Arrhey-Rechenprogramms nach Arrhenius bzw. Eyring ermittelt. Für die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsenthalpie beträgt der mittlere Fehler jeweils $\pm 0.3\text{ kcal/mol}$, für die Aktivierungsentropie beläuft er sich auf $\pm 2\text{ e.u.}$

Tab. 22 RG-Konstanten 1.Ordnung und Aktivierungsparameter der thermischen Umwandlung des 2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäureäthylesters 44c in Benzol bei verschiedenen Temperaturen. Konzentration: 0.04823 mol/l.

T (°C)		80.0	90.0	100.2
$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)		1.13	3.33	9.21
		1.10	3.39	9.29
		1.10	3.45	9.17
$k_1^{\text{Mittelw.}} \times 10^4$ (s ⁻¹)		1.11 ± 0.01	3.39 ± 0.04	9.22 ± 0.04
$E_A = 27.6$ (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger = 26.9$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger = -0.9$ (e.u.)		$\Delta G^\ddagger 120^\circ\text{C} = 27.2$ (kcal/mol)

Für den Grundkörper, das Aziridinazid 44c, verläuft das Verschwinden der Azidbande über eine Barriere von $E_A = 27.6$ kcal/mol ($\Delta G^\ddagger 120^\circ\text{C} = 27.2$ kcal/mol). Im Vorgriff auf die später zu führende mechanistische Diskussion sei darauf hingewiesen, daß Huisgen und Mitarbeiter für die Ringöffnung von Aziridinen zu Azomethinylden recht ähnliche Werte fanden. Das cis-1,2,3-Triphenylaziridin lieferte eine Aktivierungsenergie von 28.8 kcal/mol ($\Delta G^\ddagger 120^\circ\text{C} = 28.5$ kcal/mol) (Lit. 114) und der cis-1-(p-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäuredimethylester eine solche von 29.4 kcal/mol ($\Delta G^\ddagger 120^\circ\text{C} = 29.2$ kcal/mol) (Lit. 115).

c. Lösungsmittelabhängigkeit

Die Geschwindigkeit der Thermolyse des Aziridinazids 44c wurde in einigen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bestimmt. Dramatische Effekte wurden hierbei, wie die Tabelle 23 zeigt, allerdings nicht sichtbar.

Tab. 23 RG-Konstanten 1.Ordnung der Thermolyse des Aziridinazids 44c in einigen Lösungsmitteln bei 90 °C und einer Anfangskonzentration von 0.04823 mol/l

Solvens	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Cyclohexan	17.5
Benzol	33.9
Chlorbenzol	38.9
Benzol/Äthanol = 9:1	43.3

Im polaren Solvens verschwindet das Aziridinazid also etwas rascher als im Lösungsmittel geringerer Polarität, wobei sich die ersten drei Meßpunkte leidlich mit den E_T -Werten (Lit. 60 und 61) korrelieren lassen.

d. Kinetischer Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffekt

Interessant war die Frage, ob sich der ermittelte Isotopieeffekt auf das Produktverhältnis auch in der Kinetik des Zerfalls der Aziridinazide 44c bzw. 44c-D widerspiegelt. Zu diesem Zweck wurden die Zerfallskonstanten von 44c-D unter exakt den gleichen Bedingungen, die ich für die Werte der Tabelle 22 angewandt

hatte, gemessen. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 24.

Tab. 24 RG-Konstanten 1.Ordnung der thermischen Umwandlung von 1-D-2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäureäthylester 44c-D bei verschiedenen Temperaturen in Benzol.
Konzentration: 0.04823 mol/l

T (°C)	80.0	90.0	100.0
$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)	1.09	3.42	9.29
	1.09	3.41	9.13
	1.09	3.42	9.21
$k_1^{\text{Mittelw.}} \times 10^4$ (s ⁻¹)	1.09 ± 0.01	3.38 ± 0.03	9.21 ± 0.05

Mit den Werten aus der Tabelle 22 ergibt sich der kinetische Isotopieeffekt k_H/k_D bei 80.0 °C zu 1.02 ± 0.01 , bei 90.0 °C zu 1.00 ± 0.01 und bei 100.2 °C zu 1.00 ± 0.01 und hieraus wiederum ein solcher, der innerhalb der Fehlergrenze bei 1.00 liegt. Auf dieses, für den mechanistischen Ablauf wichtige Ergebnis, sei besonders hingewiesen. Die Deuteriumsubstitution in Position 1 des Aziridinazids verändert die Geschwindigkeit des Zerfalls nicht, verschiebt aber das Produktverhältnis drastisch.

e. Die Substituentenabhängigkeit der Zerfallskonstanten bei Variation des Arylrestes

Ersetzt man den Phenylrest in 44c durch die p-Chlorphenyl- oder die m-Trifluormethylphenyl-Gruppe, dann ergeben sich

folgende Zerfallskonstanten für die Aziridinazide 44b bzw. 44a:

Tab. 25 RG-Konstanten 1.Ordnung für die Thermolyse von 2-Azido-2-(4-chlorphenyl)-3-aziridincarbonsäure-äthylester 44b und 2-Azido-2-(3-trifluormethylphenyl)-3-aziridincarbonsäureäthylester 44a bei verschiedenen Temperaturen in Benzol. Konzentration: 0.04823 mol/l

Aziridin- azid	T (°C)	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)	E _A (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
<u>44b</u>	89.9	5.39	24.5	23.8	-8.5
	80.1	2.09			
	70.0	0.755			
<u>44a</u>	90.0	6.56	24.0	23.3	-9.3
	80.0	2.56			
	69.9	0.905			

Die sich aus den Tabellen 22 und 25 ergebenden relativen k_1 -Werte der drei untersuchten Aziridinazide sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Je stärker elektronenanziehend der Substituent an der Phenylgruppe in Position 2 des Aziridins, desto leichter verändert sich also das Aziridinazid 44. Wenn auch die geringe Anzahl vermessener Systeme eine Korrelation mit den Hammett'schen

Tab. 26 Relative RG-Konstanten der 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester-Thermolyse bei 80 °C.

Aziridinazid	Arylrest	k_1 rel 80 °C
<u>44a</u>	m-CF ₃ -C ₆ H ₄	2.31
<u>44b</u>	p-Cl-C ₆ H ₄	1.88
<u>44c</u>	C ₆ H ₅	1.00

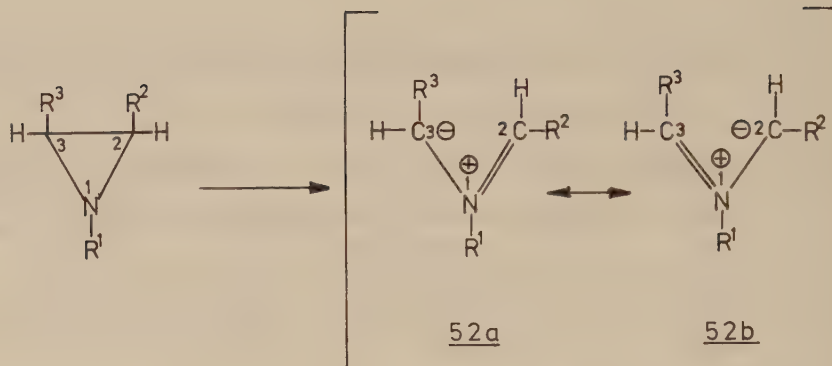
6-Daten nicht sinnvoll erscheinen läßt, so kommt diesem Befund doch sicherlich gewisse mechanistische Relevanz zu.

E. Mechanistische Diskussion

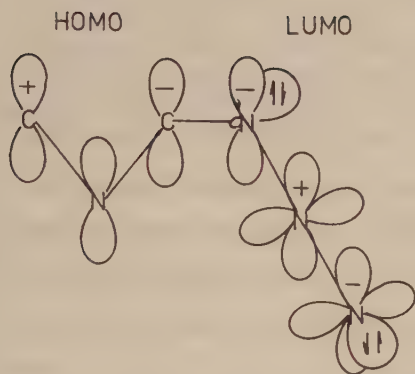
1. Zum Zerfall der 2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäure-äthylester 44

Die Topologie des Endproduktes 48 mit der Tetrazolstruktur macht es nötig, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung C²C³ des Aziridinazids 44 im Verlauf der Umlagerung gebrochen wird und es liegt nahe, diese Bindungslösung als ersten Schritt der Reaktionskette festzulegen. Diese Aziridinringöffnung gehört zu den best dokumentierten electrocyclischen Ringöffnungen überhaupt (Lit. 116,117,118 und 119) und ist Bestandteil des klassischen Repertoires der Woodward-Hoffmann-Regeln (Lit. 120 und 121).

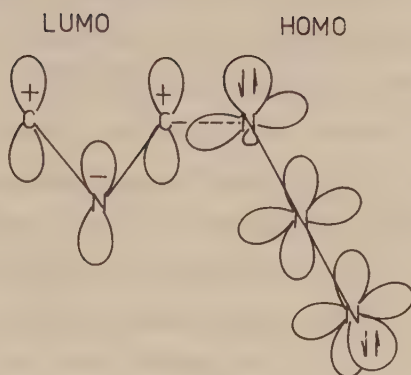
Als 4-Elektronenprozeß verläuft diese Reaktion conrotatorisch zu einem Azomethinylid 52, einem 1,3-Dipol (Lit. 122), dessen



Existenz durch zahlreiche Abfangversuche mit Doppel- und Dreifachbindungssystemen sichergestellt worden ist (Lit. 116 - 119 sowie 123 - 132). Aus der Fülle des bisher erarbeiteten Materials über diese Heterodreiringöffnung läßt sich klar erkennen, daß elektronenanziehende Substituenten, besonders π -Akzeptoren, die Ringspaltung energetisch erleichtern (Lit. 118, 119, 123, 124, 127, 131 und 133 - 140), entsprechend den negativen Teilladungen auf den Zentren C^2 und C^3 im Azomethynylid 52. Arylgruppen wirken wie π -Akzeptoren und unter diesem Gesichtspunkt ist die relativ rasche Ringöffnung von 44 nicht verwunderlich. Dabei ist die elektronische Natur des dritten Aziridinsubstituenten, nämlich der Azidgruppe, ausgesprochen interessant. Je nachdem, welche räumliche Orientierung er zu dem π -Orbitalsystem des Azomethynylids einnimmt, kann er als π -Akzeptor oder n-Donator auftreten. Die Azidgruppe an einem π -System kann also ein "ambident elektronisches Verhalten" aufweisen. Welche der beiden möglichen Wechselwirkungen dominiert, hängt ab von der energetischen Lage des HOMO's und LUMO's im π -System, an dem die



53



54

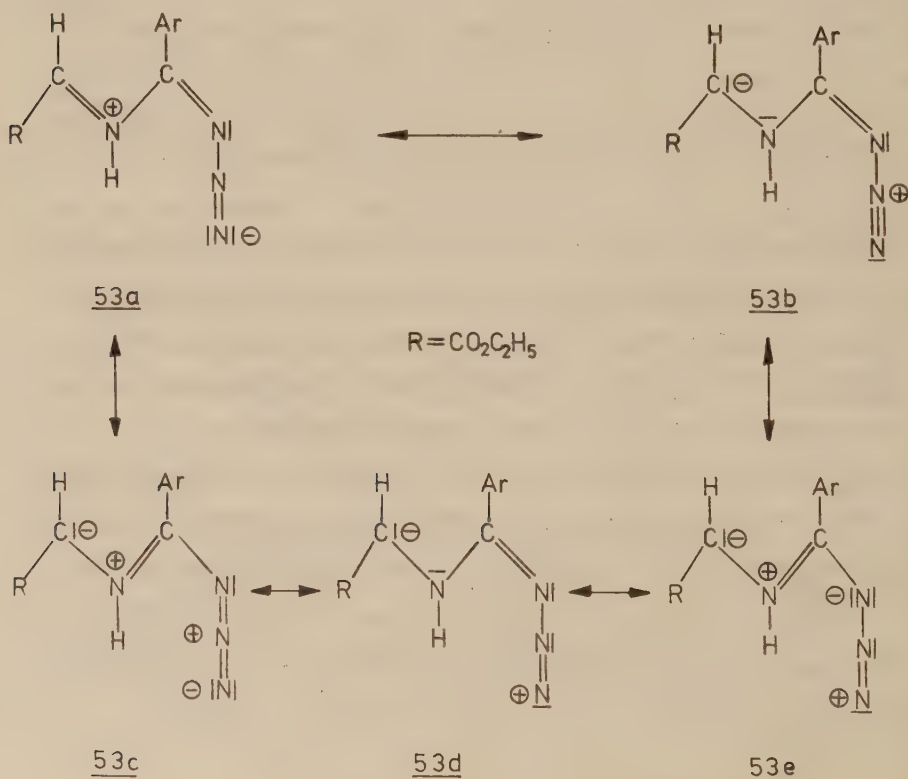
Azidgruppe als π -Akzeptor

Azidgruppe als n-Donator

Azidgruppe haftet (Lit. 4). Ist der π -Substituent der Benzolkern, dann gestatten die Untersuchungen von Biffin, Miller und Paul (Lit. 141) quantitative Aussagen. Als "pan-activating-substituent" ist die Azidgruppe in Azidobenzolen aufgrund konjugativer Effekte in der Lage sowohl elektrophile ($\sigma_p^+ = -0.54$) als auch nucleophile ($\sigma_p^- = +0.116$) Substitutionsreaktionen in p-Stellung zu begünstigen. Während die Aktivierung bei nucleophiler Substitution nur gering erscheint und mit derjenigen von $p\text{-CO}_2^-$ ($\sigma_p^- = 0.135$) vergleichbar ist, tritt sie bei elektrophiler Substitution kräftiger in Erscheinung und liegt zwischen der von $p\text{-CH}_3$ ($\sigma_p^+ = -0.31$) und $p\text{-OCH}_3$ ($\sigma_p^+ = -0.78$).

Die Kombination des 4-Elektronensystems 52, des Azomethinylids, mit energetisch hoch liegendem HOMO, mit der Azidgruppe kann besonders in 53 zu einer energiegünstigen Wechselwirkung führen, die zusätzlich überlagert ist von einer weniger wirksamen LUMO-Azomethinylid- π -HOMO-Azid-Wechselwirkung. Auf diese Weise resultiert ein 6-Zentren-8-Elektronen- π -System, das die Bezeichnung "1.6-Dipol" erhalten soll. 49 besitzt in der Valence-Bond-Schreibweise eine Reihe von Resonanzstrukturen, von denen nur die wichtigsten angegeben seien.

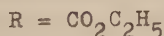
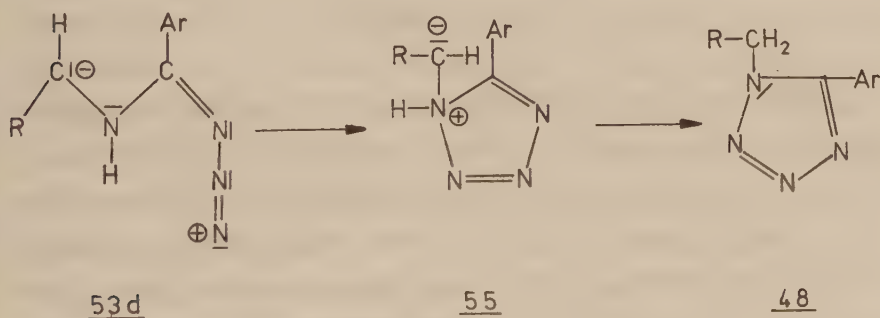
Schema 4



Die Grenzformel 53a zeigt, daß dem Azomethinylid 53 formal ein 1,2,3,5-Tetra-aza-hexa-1,3,5-trien-System unterliegt. Die Chemie solcher 1.6-Dipole ist gänzlich unerforscht und wäre ein lohnendes Ziel künftiger Arbeiten.

Nach der Ringöffnung des Aziridinazids 44 zum 1.6-Dipol 53 sind noch Wasserstoffverschiebung und Ringschluß nötig, um zum Endprodukt 48 zu gelangen und es ist wichtig festzulegen, in welcher Reihenfolge sich das Reaktionsgeschehen abspielt. Es könnte sich ein 6- π -Teilsystem des 1.6-Dipols 53d in einem electrocyclischen Ringschluß zum Ylid 55 umwandeln, das unter Protonenverschiebung 48 ergibt (Schema 5).

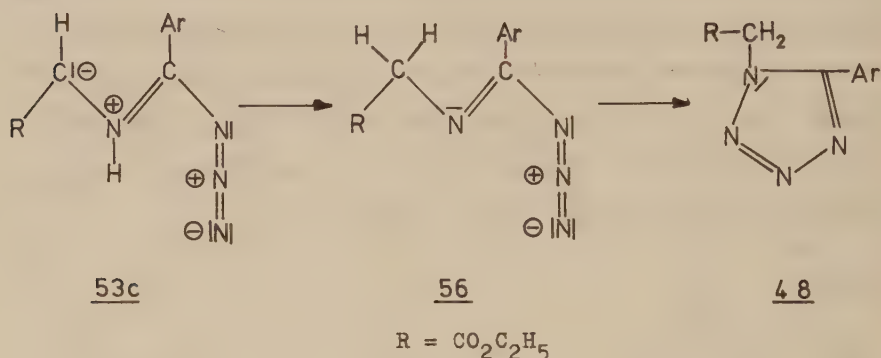
Schema 5



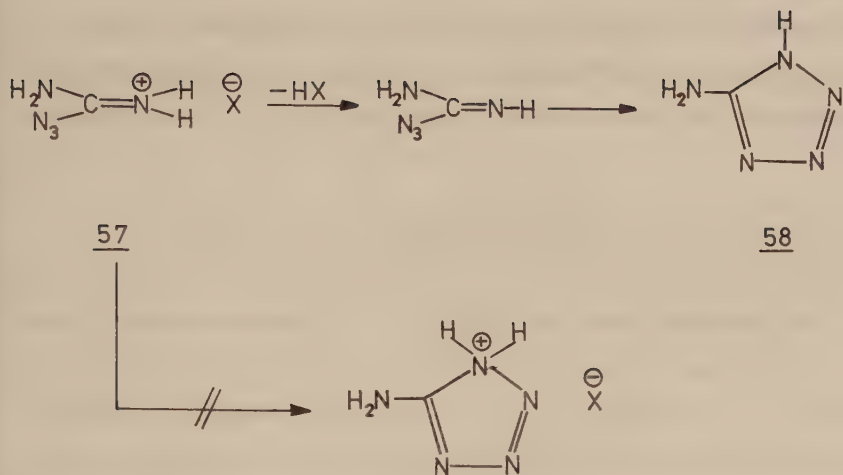
Da diese 1,2-Verschiebung eines Wasserstoffs zu einem anionischen Zentrum als intramolekularer Synchronprozeß einer Orbitalsymmetrieharriere unterliegt, sollte diese Reaktion eher intermolekular ablaufen.

Als Alternative könnte die Prototropie bereits auf der Stufe des 1.6-Dipols 53c erfolgen; es entsteht das Imidazid 56, dessen electrocyclischer Ringschluß (1.5-Dipolare Cyclisierung) (Lit. 142) wieder zum Tetrazol 48 führt (Schema 6).

Schema 6



Ich halte diesen zweiten Weg für den wahrscheinlicheren, da es äußerst fraglich erscheint, ob die Immoniumazidgruppierung im 1.6-Dipol (siehe Grenzformel 53c) überhaupt einen raschen Ringschluß zuläßt, zumal hierbei im ersten Reaktionsschritt kein aromatisches System gebildet wird. Diese Vermutung erhält eine Stütze in der fehlenden Cyclisierungstendenz der Azidoguanidiniumsalze 57. Erst das freie Guanidylazid isomerisiert über eine Aktivierungsschwelle von 17.8 kcal/mol zum 5-Aminotetrazol 58 (Lit. 143 und 144).



Die Umsetzung von Azidanion mit Imidchloriden, mit hoher Wahrscheinlichkeit über die Imidazidstufe ablaufend, stellt eine klassische Tetrazolsynthese dar (Lit. 111) und stützt 56 als Zwischenstufe bei der vorliegenden Umlagerung. Auch die Wasserstoffverschiebung vom Stickstoff zum Kohlenstoff im Azomethinylid ist nicht ohne Beispiel: 2,2-Diphenyl-3-methylaziridin isomerisiert thermisch zum Äthyliminobenzophenon (Lit. 145). Ringöffnung des Aziridins zum Azomethinylid und Protonenwanderung erklären diese Reaktion am besten.

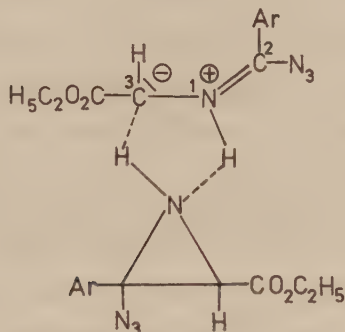
Die Wasserstoffverschiebung 53c $\longrightarrow$ 56 ist mechanistisch delikat. Das Azomethinylid 53c sollte als 1.6-Dipol eben sein, d.h. alle π -Zentren sollten in einer Ebene zu liegen kommen. Die Stickstoff-Wasserstoff- δ -Bindung steht dann orthogonal zum π -System. Erst eine Verdrillung des π -Zentrums C^3 in 53c um die

C^3N^1 -Achse schafft die Voraussetzung für die intramolekulare 1,2-Wasserstoffverschiebung. Diese sollte aber durch eine Symmetriebarriere erschwert sein. Aus diesem Grund scheint ein intermolekularer Wasserstoffwanderungsprozeß von vorne herein plausibler.

Mein experimentelles Material ist mit dem eben skizzierten Mechanismus bestens im Einklang. Die Substituentenabhängigkeit der Aziridinazidthermolyse zeigt, daß im Übergangszustand negative Teilladung an den Zentren der Bindungsbrechung zu stabilisieren ist (siehe Tabelle 25 und 26). Die nur mäßige Lösungs- mittelabhängigkeit der Aziridin-Azomethinylid-Ringöffnungskonstante (siehe Tabelle 23) wurde auch von anderer Seite beobachtet. So fand Roß (Lit. 62) für die Isomerisierung des cis-1,2,3-Triphenylaziridins zur entsprechenden trans-Verbindung bei 160 °C in o-Dichlorbenzol ($E_T = 38.5$ kcal/mol) eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $2.92 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, in Adiponitril ($E_T = 45.3$ kcal/mol) eine solche von $2.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Ein sehr wichtiger experimenteller Beleg für die hier wiedergegebenen mechanistischen Vorstellungen ist das Auftreten eines Wasserstoff-Deuterium-Isotopie-Effektes auf die Produktbildung und ist weiterhin die Konzentrationsabhängigkeit der Endproduktverteilung. Beide Phänomene zusammengenommen bedeuten, daß in einem, zum Tetrazol führenden Reaktionsschritt, der aufgrund seiner relativen Geschwindigkeit für die Produktbildung entscheidend ist, eine Stickstoff-Wasserstoff- bzw. Deuterium-Bindung gebrochen werden muß und daß die Wasserstoff- bzw.

Deuterium-Verschiebung nicht intramolekular erfolgt, sondern in einem Übergangskomplex, an dem mindestens noch ein weiteres Molekül Ausgangsmaterial beteiligt ist, wie ihn etwa 59 symbolisiert.

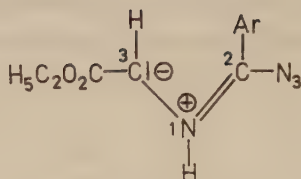


59

Es sei zudem darauf hingewiesen, daß ein Zusatz von Äthanol oder Phenol zum Lösungsmittel offenbar den Gesamtprozeß der Wasserstoffverschiebung nicht beschleunigt (siehe Tabelle 21). Dies bedeutet vielleicht, daß die Ladungsdichte im Dipol 60 an C³, an dem die Carbonestergruppe haftet, nur gering ausgeprägt sein kann und daß die Basizität dieses Zentrums weit entfernt ist von dem eines Ester-substituierten Carbanions.

Da die Protonierung von Carbanionen durch die Gruppe ROH nicht gerade zu den langsamsten Wasserstoffübertragungsreaktionen zählt (Lit. 146), darf man möglicherweise schließen, daß C³ in 60 ein noch schwächer basischer Charakter als dem Phenolat-

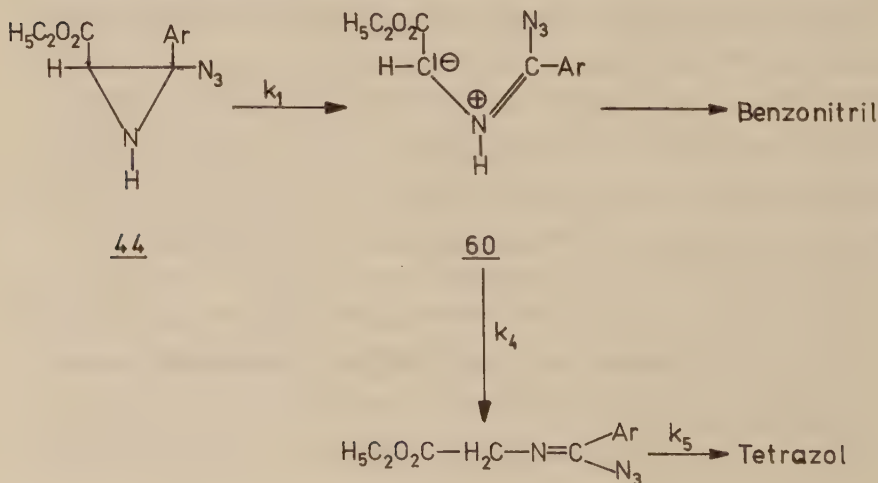
anion zukommt.



60

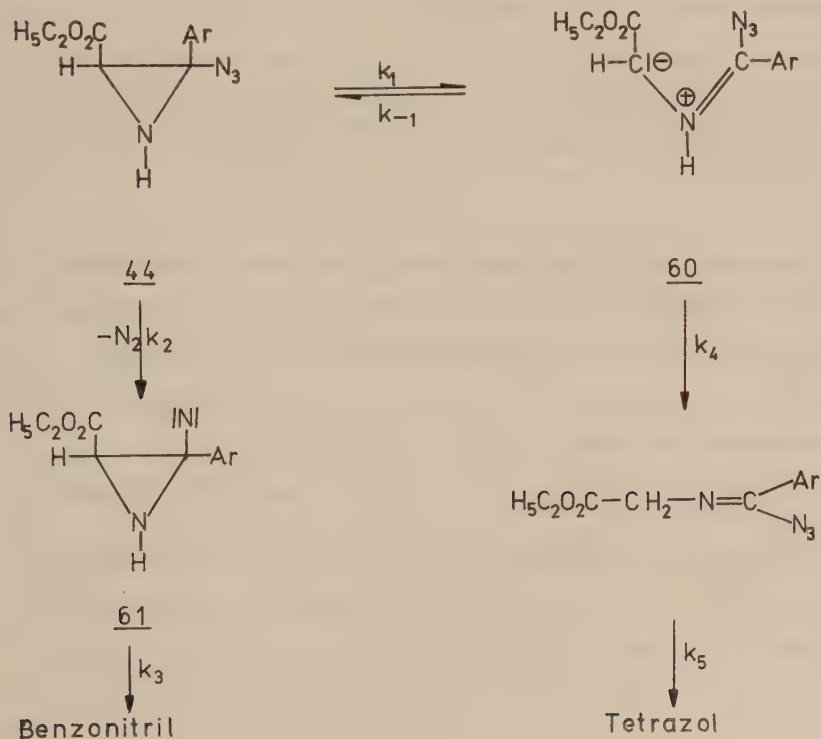
Die hier aufgezeigten Phänomene wurden sichtbar, weil als zweites Produkt der Thermolyse der Aziridinazide 44 ein Benzonitril auftrat. Ich habe in meiner Diskussion bisher implizit vorausgesetzt, daß sich das Nitril und das Tetrazol aus der gemeinsamen Zwischenstufe des 1.6-Dipols bilden, wie es in Schema 7 noch einmal zusammenfassend dargestellt ist.

Schema 7



Nach diesem Schema entsteht im geschwindigkeitsbestimmenden Akt der Thermolyse des Aziridinazids der 1.6-Dipol und hieraus wie schon diskutiert das Tetrazol und daneben das Benzonitril, dessen Bildungsweise noch näher zu beleuchten ist. Als entscheidendes experimentelles Kriterium für dieses Schema sehe ich das Fehlen eines Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffektes in der Zerfallskonstanten k_1 und im Auftreten eines solchen Effektes in der Produktbildung an, was am besten mit einer gemeinsamen Zwischenstufe zu interpretieren ist. Dieses Ergebnis läßt keinen Raum für ein Schema 8, mit irreversibler 1.6-Dipolbildung (d.h.

Schema 8



$k_{-1} = 0$); man kann diesen Mechanismus aber dann mit der obigen experimentellen Information nicht rigoros ausschließen, wenn die Aziridinringöffnung rasch und reversibel ist. Ein extremes Verhältnis zwischen k_4 und k_{-1} (etwa 100:1) könnte einen kinetischen Isotopieeffekt in den makroskopisch beobachtbaren k -Werten, die sich aus dem Verschwinden von 44 ergeben, bis zur Unmeßbarkeit herabdrücken (bei der formalkinetischen Analyse dieses Prozesses, die ich hier nicht wiedergeben möchte, wurden k_1 , k_{-1} , k_2 und k_4 als Reaktionen erster Ordnung angenommen und nur k_4 sollte einen Isotopieeffekt zeigen).

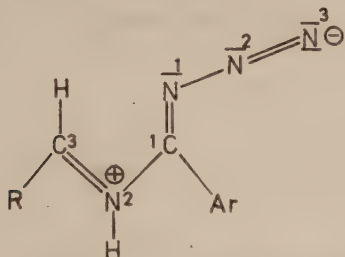
Das Schema 8 ist aus einem anderen Grund abzulehnen. Wenn die Ringöffnung rasch und reversibel ist, kann der Zerfall von 44, nachdem der Schritt k_4 als nicht unimolekular erkannt wurde, nicht dem Gesetz erster Ordnung gehorchen, wie sich leicht zeigen läßt; das ist mit den experimentellen Aussagen aber unvereinbar.

Somit scheidet das 2-Aziridylnitren 61 als mögliche Zwischenstufe des Aziridinazidzerfalls mit Sicherheit aus. Die Ringöffnung zum 1.6-Dipol ist die raschere Reaktion und gestattet hier nicht zu entscheiden, ob sich auch in diesem Fall das Aziridinsystem als weniger gut geeignet erweist, ein exocyclisch leeres Orbital zu stabilisieren als der Cyclopropanring.

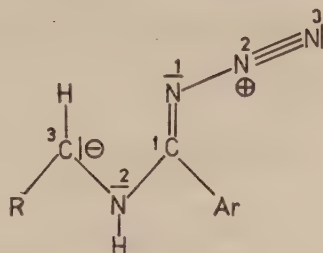
Mit den obigen Überlegungen ist zwar gezeigt, wie die Benzonitrilbildung nicht abläuft; die mechanistische Fixierung dieses Prozesses gestaltet sich aber recht schwierig. Zwei Alternativen

seien im folgenden diskutiert.

a) Die Stickstoffabspaltung erfolgt aus dem 1.6-Dipol 53a bzw. 53b.



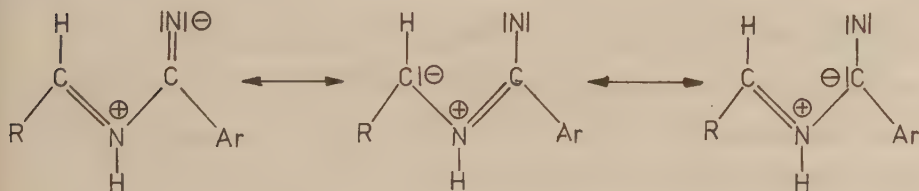
53a



53b

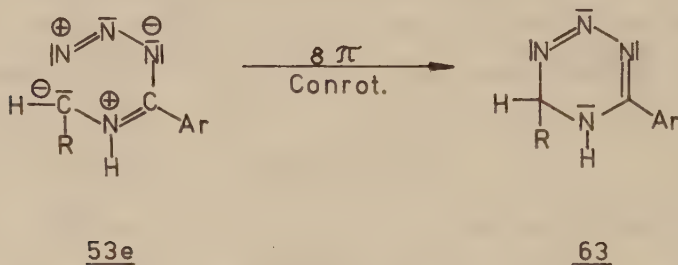


Beide Grenzformeln 53a und 53b zeigen, daß die Bindung N^1N^2 im Azid durch die Konjugation mit dem Azomethinylid geschwächt wird. Synchrone Stickstoffablösung und Brechung der Bindung C^1N^2 im Azomethinylid liefern bei 80 - 100 °C Benzonitril und das Imin des Glyoxylesters, das offensichtlich rasch polymerisiert. Das Nitren 62 kann als Zwischenstufe dieses Zerfalls wegen der günstigen internen Stabilisierung keineswegs ausgeschlossen werden.



62

b) Der Stickstoffabspaltung vorgeschaltet könnte eine Cyclisierung des 1.6-Dipols 53e zum 4-Aryl-1,2,3,5-tetra-aza-cyclohexa-1,3-dien-6-carbonsäureäthylester 63 ablaufen, die als elektrocyclische Ringschlußreaktion eines 8- π -Systems zu klassifizieren wäre.

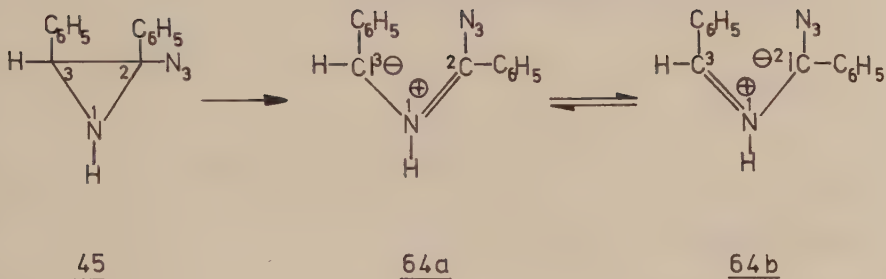


Eine (2 + 2 + 2) Cycloreversion liefert dann unter Stickstoffablösung die nämlichen, wie unter a) diskutierten Endprodukte.

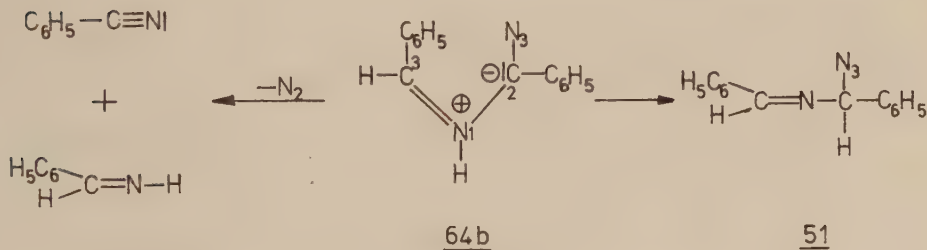


2. Zum Zerfall des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins

Der Ablauf des Zerfalls des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins 45 scheint aufgrund des erarbeiteten Materials und der bisher geführten Diskussion leicht verständlich. Auch hier dürfte die elektrocyclische Ringöffnung des Aziridins 45 zuerst zum 1.6-Dipol 64 führen.



Die gegenüber den Estern 44 unterschiedliche Substitution an C^3 des Dipols bewirkt offenbar, daß die Ladungsdichte in 64 an C^2 größer ist als an C^3 , entsprechend einem größeren Gewicht der Resonanzstruktur 64b gegenüber 64a. Die Wasserstoffverschiebung liefert nun das offenkettige Azid 51, das im Temperaturbereich von 100 °C nicht weiter zerfällt.

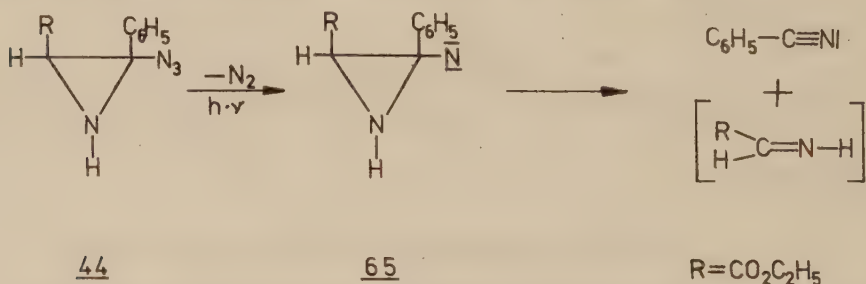


Für die Benzonitrilbildung ergeben sich die nämlichen beiden, unter E. 1. diskutierten Alternativen.

F. Weitere Reaktionen der Aziridinazide

1. Photolyse

Eine Lösung von 8.612 mmol des Aziridinazids 44c in 100 ml Benzol wurde 72 h lang bei 10 °C im Pyrexgefäß mit einem Quecksilberdampfhochdruckbrenner bestrahlt, wobei sich quantitativ Stickstoff abspaltete. Ein IR-Spektrum der verbleibenden Lösung zeigte das Vorliegen von Benzonitril, das zu 85 % isoliert wurde. Weitere Produkte ließen sich nicht gewinnen. Der mechanistische Ablauf der Photolyse von 44c ist noch völlig offen. Photochemische Ringöffnung des Aziridins zum vibrationsangeregten 1.6-Dipol 53 bzw. 54 und dessen Zerfall zu Benzonitril nach den auf Seite 110, 111 und 112 diskutierten Möglichkeiten ist ebenso wenig ausgeschlossen wie die Bildung eines Aziridylnitrens 65, gefolgt von cheletroper Eliminierung von Benzonitril.

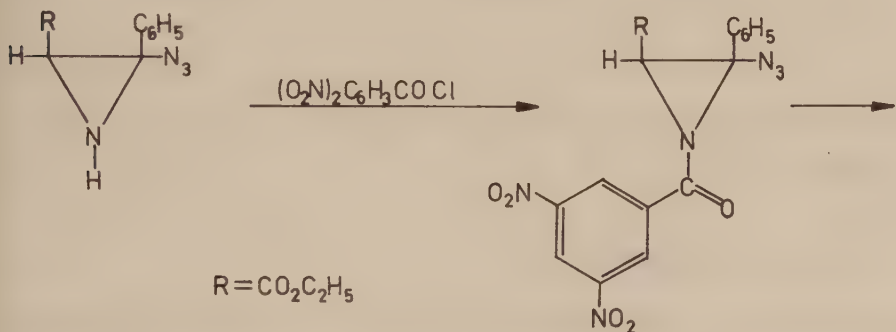


2. Versuche zur Benzoylierung und Methylierung am Stickstoff

a. Benzoylierung

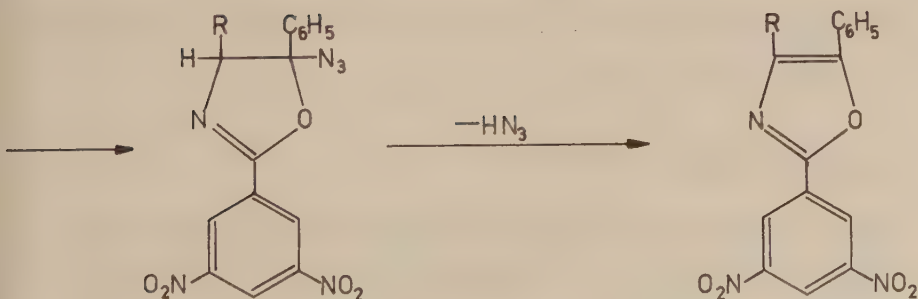
Setzte man das Aziridinazid 44c mit der äquimolaren Menge an

3,5-Dinitrobenzoylchlorid bei 0 °C in Äther um, so isolierte man eine einheitliche kristalline Substanz, deren elementaranalytische und spektrale Daten auf die Struktur des Oxazols 68 wiesen. Der vermutlich primär entstandene 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-azido-2-phenylaziridin-3-carbonsäureäthylester 66 lagert offensichtlich sehr leicht zum Oxazolin 67 um, das dann unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zum Endprodukt 68 aromatisiert.



44

66



67

68

Über die leichte Umlagerung der N-Benzoylazidoaziridine und die spontane Stickstoffwasserstoffsäure-Elimination aus den entsprechenden Oxazolinen berichtete jüngst Hassner (Lit. 147).

b. Methylierungsversuche

Methyljodid und das Aziridinazid 44c reagierten bei Raumtemperatur während zwei Stunden nicht merklich. Beim Verrühren des Aziridinazids 44c mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid bei 0 °C bildeten sich 98 % Stickstoff; daneben wurde durch quantitative IR-Analyse der Benzonitrilgehalt zu 69 % bestimmt. Über den Ablauf dieser Reaktion kann ich keine weiteren Angaben machen.

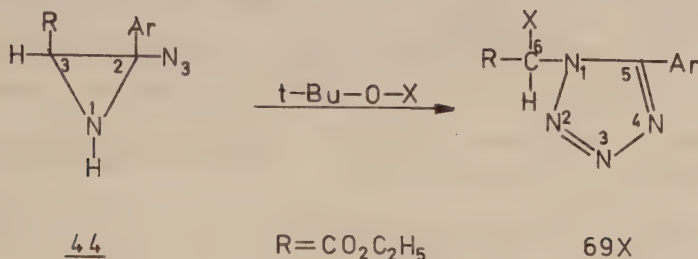
G. N-Halogenazidoaziridine

Der Impuls, die N-Halogenierung der Azidoaziridine zu studieren, ging von synthetischen Überlegungen aus. Die Einführung eines Chlors an den Aziridinstickstoff könnte nach Chlorwasserstoff-Eliminierung zu einem 3-Azido-1-azirin führen, das unter Umständen ein interessantes Ausgangsprodukt für bisher unzugängliche Heterocyclen abgeben sollte.

1. Synthetisches

Die Umsetzung der 2-Azidoaziridine 44a, 44b und 44c in Tetrachlorkohlenstoff mit tert. Butylhypochlorit und (die von 44b und 44c) mit tert. Butylhypobromit bei 0 °C führte in praktisch

quantitativer Ausbeute zu 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-halogenessigsäureäthylestern 69X.



X = Cl

X = Br

44a Ar = m- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

69aCl Ar = m- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

44b Ar = p- ClC_6H_4

69bCl Ar = p- ClC_6H_4

69bBr

44c Ar = C_6H_5

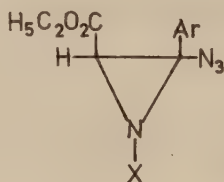
69cCl Ar = C_6H_5

69cBr

Die analytischen und alle spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der angegebenen Struktur 69X. So erscheint das Methinproton an C^6 in allen Derivaten 69X bei $\tau = 2.95 \pm 0.1$ als scharfes Singulett und das auf Seite 84 entwickelte massenspektrometrische Argument für die Struktur eines 1,5-disubstituierten Tetrazols bestätigt sich auch hier: Die Massenspektren aller Verbindungen 69X weisen für das Bruchstück der Stickstoffelimination nur winzige oder nicht mehr erkennbare Signale auf.

Da wohl kaum begründete Zweifel bestehen können, daß die N-Halogenaziridinazide 70X Zwischenstufen in der Umlagerungssequenz 44 $\longrightarrow$ 69X darstellen, galt es, die experimentellen Bedingungen zu finden, unter denen die Derivate 70 sichtbar zu machen waren.

Dies gelang durch Tieftemperaturexperimente bei -60°C in Di-deuteriomethylenchlorid. Die Halogenierung mit tert. Butylhypochlorit oder -bromit war bei dieser Temperatur nach wenigen Minuten beendet und im NMR waren weder die Banden der Aziridinazide 44 noch diejenigen der Tetrazole 69 vorhanden, dafür aber stets ein scharfes Singulett bei $\tau = 6.55 \pm 0.1$, das dem Aziridinproton in 70X zuzuordnen ist.



70X

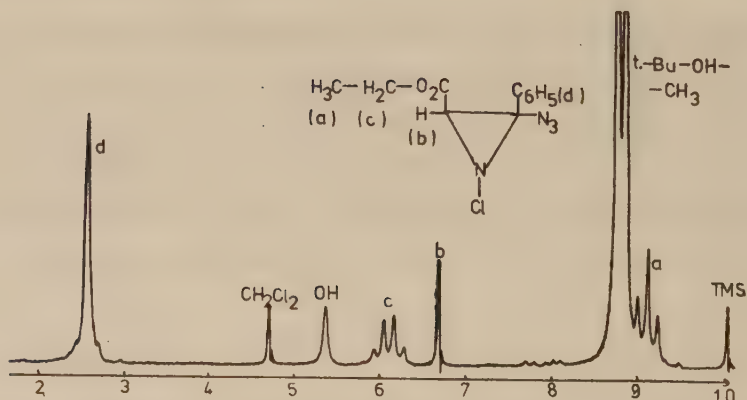


Abb. 19 ^1H -NMR-Spektrum von 1-Chlor-2-azido-2-phenyl-3-aziridinecarbonsäureäthylester 70cCl bei 60 MHz in CDCl_2 mit TMS als internem Standard

Die Umlagerung der halogenierten Aziridinazide 70X in die Tetrazole 69X läßt sich zwischen -40°C und -20°C im NMR-Spektrometer gut erkennen. Hier wird auch sichtbar, daß 69X das jeweils einzige Produkt der Isomerisierung darstellt.

2. Kinetik der Ringöffnung

Die bisherigen Ergebnisse brachten die interessante Erkenntnis, daß N-Halogenaziridinazide ganz entschieden leichter unter Ring-erweiterung in die entsprechenden Tetrazole übergehen als die analogen NH-Aziridine. Allein diese Tatsache war Grund genug, diese, unter so milden Bedingungen ablaufende Isomerisierung kinetisch zu untersuchen. Dazu wurde je nach Ausgangsaziridin 44 und Art des Halogens am Stickstoff bei Temperaturen von -20°C bis -40°C das Verschwinden des Protons an C^3 des N-Halogenaziridinazids 70X gegen das als internen Standard zugesetzte Methylenchlorid im NMR durch Integration zeitlich verfolgt. Die Reaktion lief dabei im abgeschmolzenen NMR-Rohr im Ultrakryostaten ab. Die Messungen erfolgten im NMR bei -60°C . Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 27 und 28 zusammengefaßt. Die Zeit-Umsatzkurven gehorchten ausnahmslos dem kinetischen Gesetz erster Ordnung. Die k_1 -Werte stellen wieder Mittelwerte aus Doppelbestimmungen dar. Der mittlere Fehler beträgt durchschnittlich $\pm 3\%$. Die Aktivierungsparameter wurden nach Arrhenius bzw. Eyring mit Hilfe des Arrhey-Rechenprogramms ermittelt. Bei Aktivierungsenergie und -enthalpie beläuft sich der mittlere Fehler auf $\pm 0.3 \text{ kcal/mol}$, für die Aktivierungsentropie beträgt er $\pm 2 \text{ e.u.}$

Tab. 27 RG-Konstanten 1.Ordnung und Aktivierungsparameter der Umlagerung von 1-Chlor-2-azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylestern 70X zu 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-halogenessigsäureäthylestern 69X in CD_2Cl_2

N-Chlor-aziridin-azid	T (°C)	$k_1 \times 10^5$ (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	E_A (kcal/mol)
<u>70aCl</u> Ar = m-CF ₃ C ₆ H ₄	-37.2	3.6			
<u>70bCl</u> Ar = p-ClC ₆ H ₄	-37.2	6.4			
<u>70cCl</u> Ar = C ₆ H ₅	-37.2 -27.2 -17.2	6.3 27.6 104.0	16.3	-8.0	16.8

Tab. 28 Vergleich der RG-Konstanten 1.Ordnung der Ring-
weiterung des 1-Chloraziridinazids 70cCl und des
1-Bromaziridinazids 70cBr bei -37.2 °C in CD_2Cl_2

N-Halogenaziridinazid	$k_1 \times 10^5$ (s ⁻¹)
<u>70cCl</u> Ar = C ₆ H ₅	6.3
<u>70cBr</u> Ar = C ₆ H ₅	400

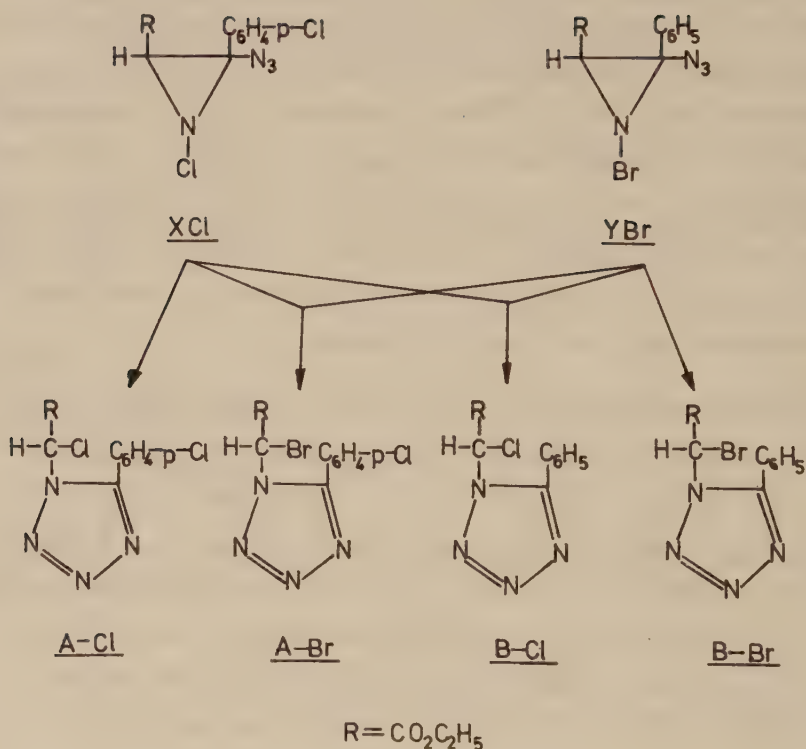
Die geringe Anzahl der vermessenen Modelle zwingt zur Vorsicht in der Interpretation; dennoch scheint sich in den Tabellen 27 und 28 ein interessantes Phänomen widerzuspiegeln. Das System 70aCl mit der am stärksten elektronenanziehenden Arylgruppe reagiert jetzt am langsamsten und 70bCl sowie 70cCl lagern vergleichbar rasch um. Dies könnte bedeuten, daß im Übergangszustand der Isomerisierung die Arylgruppe in 70X eine positive Teilladung zu stabilisieren hätte. In die gleiche Richtung weist das Verhältnis $k(70cBr)/k(70cCl)$ von 63 wie aus der Tabelle 28 ersichtlich ist, hier unter der Annahme, daß das Bromidanion leichter austritt als das Chloridanion.

Die Aktivierungsenergie der Umlagerung 70cCl $\longrightarrow$ 69cCl liegt mit 16.8 kcal/mol ganz erstaunlich niedrig, wenn man diesen Wert mit dem der Isomerisierung des Aziridinazids 44c (siehe Tabelle 22) vergleicht, der 27.6 kcal/mol betrug. Die Differenz von 11 kcal/mol kann kaum mit einem Substituenteneffekt innerhalb eines identischen Umlagerungsmechanismus erklärt werden. Dieser hohe Betrag deutet viel eher auf einen Wechsel im Mechanismus der hier vorliegenden Isomerisierungsreaktion.

3. Weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Aus der Struktur des Endproduktes 69X folgt zwangsweise, daß im Zuge der N-Halogenaziridinazid-Tetrazol-Umlagerung eine Halogen-1,2-Verschiebung stattgefunden hat. Eine mechanistisch fundamental wichtige Information wäre die Kenntnis, ob dieser Shift inter- oder intramolekular abläuft. Das folgende Kreuzungsexperiment könnte diese Frage beantworten.

Schema 9

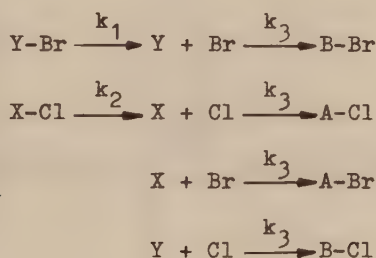


Ließe man die Aziridinazide X-Cl und Y-Br gemeinsam umlagern, dann sollte man bei intramolekularem Ablauf der Reaktion nur die Tetrazole A-Cl und B-Br auffinden, im Falle eines intermolekularen Prozesses zusätzlich A-Br und B-Cl. Es sind freilich zwei Voraussetzungen vonnöten, damit dieses Experiment sinnvoll durchgeführt werden kann.

a) Die Umlagerungskonstanten $k(\underline{\text{X-Cl}} \longrightarrow \underline{\text{A-Cl}})$ und $k(\underline{\text{Y-Br}} \longrightarrow \underline{\text{B-Br}})$ müssen in einem Verhältnis zueinander stehen, daß A-Br und B-Cl überhaupt in analytisch erfaßbaren Mengen entstehen können. Dieses Verhältnis wurde von mir zu 63 bestimmt (siehe Tabelle 28).

Die formalkinetische Behandlung des intermolekular verlaufenden Umlagerungsprozesses mit der vereinfachenden Annahme, daß alle Halogenrekombinationen mit derselben Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_3 erfolgen (siehe Schema 10), liefert bei

Schema 10



äquimolaren Ausgangskonzentrationen an Y-Br und X-Cl mit dem ermittelten Wert von $k_1/k_2 = 63$ folgende Ausbeuten an Tetrazol: A-Cl 49.2 %, A-Br 0.8 %, B-Cl 0.8 %, B-Br 49.2 %. Durch sorgfältige NMR-Analyse ist dieses Problem also gerade noch zu bewältigen.

b) Als zweite Voraussetzung muß gewährleistet sein, daß Austauschreaktionen von Chlor gegen Brom weder im Ausgangsmaterial noch in den Endprodukten ablaufen. Keine Schwierigkeit bedeutete

dies für die Tetrazole, für das Ausgangsmaterial konnte dies für die Meßtemperatur von -60°C erbracht werden.

Für die erfolgreiche Durchführung des Experimentes war es weiterhin nötig, eindeutig nicht überlagernde Signale der Endprodukte im NMR vorzufinden. Das war in Deuteriochloroform der Fall, wie die Tabelle 29 zeigt.

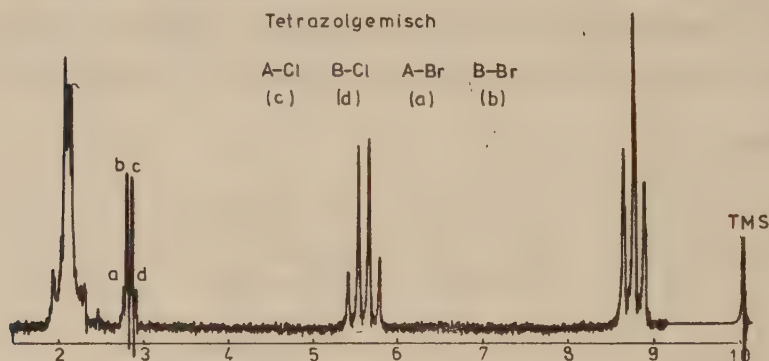


Abb. 20 ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches der Tetrazole A-Cl (98 %) und B-Cl (2 %) sowie A-Br (2 %) und B-Br (98 %) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Tab. 29 Chemische Verschiebungen der Methinprotonen einiger Tetrazole (τ -Werte) in Deuteriochloroform

<u>A-Cl</u>	<u>B-Br</u>	<u>B-Cl</u>	<u>A-Br</u>
2.95	2.92	3.00	2.85

Die bei -60°C in Dideuteromethylenchlorid erzeugten Halogenaziridinazide X-Cl und Y-Br wurden bei der gleichen Temperatur äquimolar gemischt und bei -37.2°C umgelagert. Das erhaltene Tetrazolgemisch wurde vom Lösungsmittel befreit, in Deuteriochloroform gelöst und im NMR vermessen. Sorgfältig aufgenommene Spektren zeigten neben viel A-Cl und B-Br wenig A-Br und B-Cl (eindeutige Signalzuordnung durch Zumischexperimente). Die Integration lieferte folgendes Produktverhältnis (in %):

$$\begin{aligned} & \underline{\text{A-Cl}} : \underline{\text{B-Br}} : \underline{\text{A-Br}} : \underline{\text{B-Cl}} = \\ & = (49 \pm 2.0) : (49 \pm 2.0) : (1 \pm 0.1) : (1 \pm 0.1) \end{aligned}$$

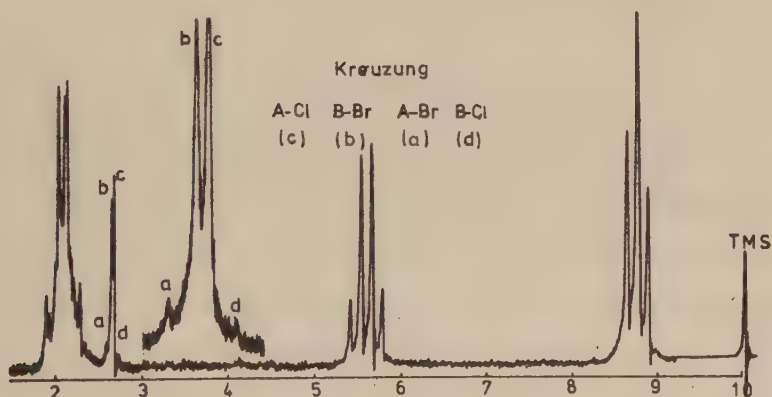


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum der Tetrazole A-Cl, B-Br, A-Br und B-Cl im Verhältnis 49 % : 49 % : 1 % : 1 % nach erfolgreichem Kreuzungsexperiment bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Diese Werte stimmen erstaunlich gut mit den Soll-Daten des intermolekular ablaufenden Prozesses überein und ich sehe hierin einen guten Beweis für einen solchen Mechanismus.

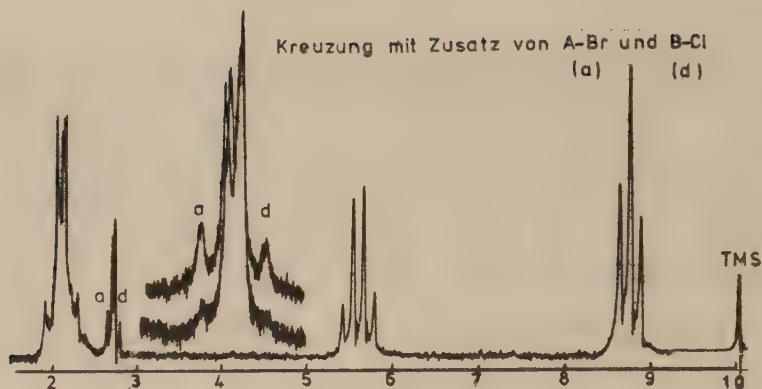
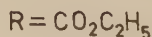
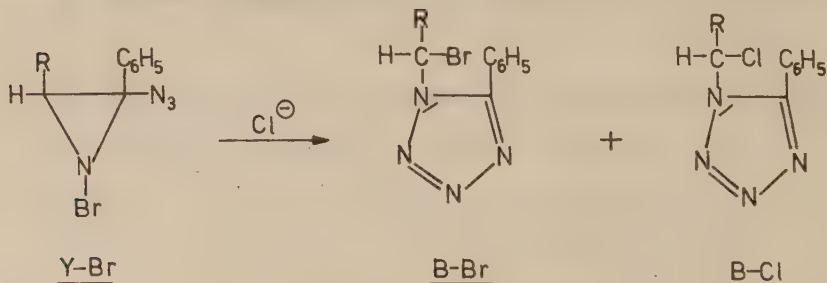


Abb. 22 ^1H -NMR-Spektrum der Kreuzungsprodukte mit künstlichem Zusatz der Tetrazole A-Br und B-Cl bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

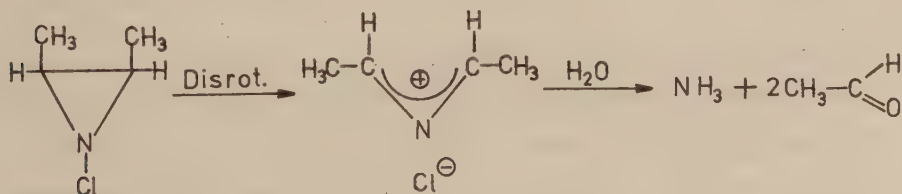
Ungeklärt blieb noch, ob Halogenatome und somit ein intermolekularer Radikalmechanismus oder eine ionische Reaktion über Halogenanionen durchschritten wurde. Das zweite war der Fall. Als das N-Bromaziridinazid Y-Br in Gegenwart einer bei -60°C in Dideuteromethylenchlorid gesättigten Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid bei -37.2°C umgelagert wurde, entstanden die Tetrazole B-Br und B-Cl im Verhältnis 2.6:1.



Auch hier konnte gezeigt werden, daß bei der Umlagerungstemperatur das Chloridanion das Brom weder im Tetrazol B-Br noch im Ausgangsmaterial zu verdrängen vermag. All diese Untersuchungen bestätigen, daß die Halogenwanderung einen anionisch ablaufenden, intermolekularen Prozeß darstellt.

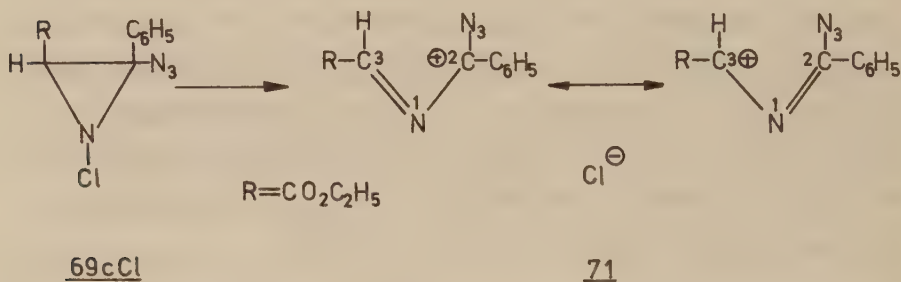
4. Diskussion des Umlagerungsmechanismus der N-Halogen-aziridinazide

Die hier beobachtete kationische Ringöffnung des Aziridins ist keine neue Reaktion. Bereits 1970 berichtete Gassmann (Lit. 148) über die Solvolyse von N-Chloraziridin und methylsubstituierten Derivaten in Wasser oder Methanol-Wasser-Gemischen. In der eleganten Studie wurden die großen Substituenteneffekte der Methylgruppen auf die Geschwindigkeit des Ionisationsprozesses mit einer synchronen disrotatorischen Aziridinringöffnung zum 2-Azaallylkation gedeutet, das durch das Lösungsmittel zu Ammoniak und zwei Carbonylmolekeln hydrolysiert wird.



Gassmann versuchte, auch das cis-2,3-Diphenylaziridin am Stickstoff zu chlorieren, aber weder die Isolierung des N-Chlor-2,3-diphenylaziridins noch ein sicherer Existenznachweis gelangen.

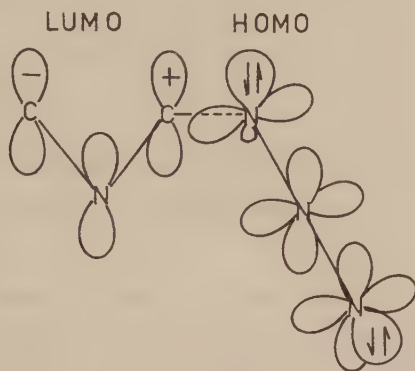
Bemerkenswert an den eigenen Ergebnissen ist die Leichtigkeit, mit der die Halogenidabspaltung aus den Azidoaziridinen 70 abläuft. Selbst im nur mäßig polaren Lösungsmittel Methylenchlorid beträgt die Halbwertszeit der Ionisation bei -40°C gerade 75 Minuten. Das kann nur mit einem ungewöhnlich großen Stabilisierungseffekt eines Carbeniumionenzentrums durch eine Azidgruppe gedeutet werden. Wenn ich akzeptiere, daß die Ringöffnung, wie von Gassmann postuliert, synchron mit dem Ionisationsprozeß erfolgt, dann sollte im Aza-allylkation wegen der Elektronenakzeptornatur der Estergruppe die positive Ladung fast ausschließlich an C^2 lokalisiert sein.



Wie jüngste Ergebnisse im hiesigen Arbeitskreis zeigen (Lit. 149), ist der stabilisierende Einfluß einer Phenylgruppe im 2-Phenyl-1-chloraziridin ausreichend für die Ringöffnung in Methylenchlorid. Es werden hierzu aber 29.7 kcal/mol an Aktivierungsenergie benötigt. Da die Estergruppe in Position 3 des Azids 70cCl die Ringöffnung eher hemmen sollte, muß die Azidgruppe diesen Effekt weit überkompensieren.

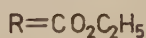
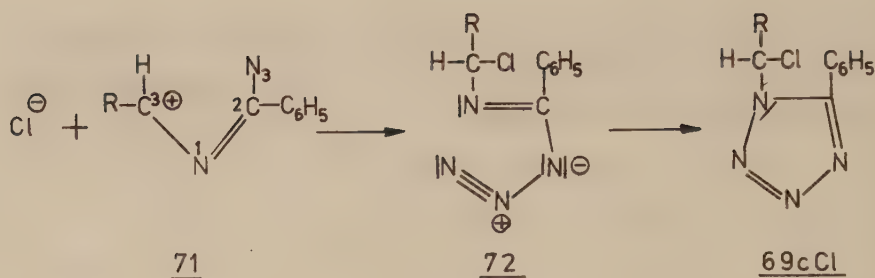
Wir haben die Donorfähigkeit des Azidsystems in 54 bereits aus-

fürhlich kennen gelernt. Auch hier sollte das freie Elektronenpaar des inneren Azidstickstoffs als HOMO in die Wechselwirkung mit dem Aza-allyl-LUMO treten.



Erstaunlich ist die Größe des Betrages dieser Wechselwirkung. Wenn ich die Differenz der Aktivierungsenergien der Ringöffnung des N-Chloraziridinazids 70cCl und des 2-Phenyl-1-chloraziridins als untere Grenze annehme, ergibt sich ein Wert von 12.9 kcal/mol.

Der weitere Ablauf der Umwandlung von 71 in das Tetrazol 69cCl scheint unproblematisch. Der Eintritt des Halogens an den sterisch weniger gehinderten Kohlenstoff C^3 führt zum Imidazid 68, das nach dem Schema der 1.5-Dipolaren Cyclisierung das Tetrazol ergibt.



Wie schon eingangs zu diesem Kapitel erwähnt, gestatten die hier referierten Ergebnisse nur in ganz untergeordnetem Maße, Beiträge zum Verständnis der "Walsh-Orbital-Effekte" des Aziridins zu leisten. Die teils überraschenden Reaktionen der Aziridinazide bereichern aber durchaus das Repertoire der Äthyleniminringöffnungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

V. Allgemeines

A. Physikalische Meßgeräte

Alle Protonenresonanzspektren wurden mit dem Varian-Spektrometer A 60 aufgenommen. Tetramethylsilan diente als interner Standard.

Routine-IR-Spektren erhielt man mit Hilfe des Zeiss-IR-Spektrometers, Modell III. Für die kinetischen Messungen verwendete man das Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell 125.

Die Massenspektren entstammten dem Gerät MS 902 der Firma AEI.

Molekulargewichte wurden mittels des Dampfdruckosmometers Mechrolab bei 37 °C bestimmt.

B. Präparative Schichtchromatographie (PSC)

Zur präparativen Trennung dienten 20 x 20 cm-Glasplatten, die 2 mm dicke Schichten von Merck-Kieselgel PF 254 + 366 trugen und 12 h bei 130 °C aktiviert wurden.

C. Lösungsmittel

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den von Bunge (Lit. 150) und Weissberger (Lit. 151) zusammengestellten

Vorschriften. Für kinetische Messungen und Produktbestimmungen wurden Lösungsmittel in Uvasol-Qualität der Firma Merck verwendet. Halogenhaltige Solventien wie Deuterochloroform wurden zur Entfernung von Säurespuren zusätzlich über basisches Aluminiumoxid der Firma Woelm filtriert und über frisch ge-
glühtem Kaliumcarbonat aufbewahrt.

VI. Versuche zur Umlagerung von N-Acylaziridinen zu N-Acylallylaminen (Fanta-Reaktion) und zu 2-Oxazolinen (Aziridin-Oxazolin-Umlagerung)

A. Synthese der 3-substituierten 2-Methylaziridine (5) und der 2-substituierten 3-Phenylaziridine (14)

1. cis-2-Methylaziridin-3-carbonsäureäthylester (5a)

(Lit. 34) Zu 1.2 l flüssigem Ammoniak tropfte man während 10 min 115 g (420 mmol) 2,3-Dibrombuttersäureäthylester und rührte die Mischung 40 min in einem Kühlbad von -40°C . Nach Verdampfen des Ammoniaks nahm man den Rückstand in 500 ml Äther auf, wusch die Ätherphase zweimal mit 100 ml Wasser, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab. Destillation des zurückbleibenden Rohöls ergab 16.0 g (29 %) farblores 5a vom Siedepunkt $61 - 63^{\circ}\text{C}/10\text{ Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.17$ (breites s, NH), 8.75 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, CH_3), 8.70 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, CH_3), 7.86 (qi, $J = 6.0\text{ Hz}$, $\text{C}^2\text{-H}$), 7.57 (d, $J = 6.0\text{ Hz}$, $\text{C}^3\text{-H}$), 5.82 (q, $J = 7.0\text{ Hz}$, CH_2).

2. cis- und trans-3-Cyan-2-methylaziridin (5b) und (5c)

Zu 1.5 l flüssigem Ammoniak tropfte man bei -40°C unter Rühren im Verlauf von 1 h 94.0 g (414 mmol) 2,3-Dibrombutyronitril (Lit. 152), rührte noch 1 h bei -35°C und fügte dann 79.0 g (781 mmol) Triäthylamin hinzu. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der dunkelbraune Rückstand dreimal mit je 200 ml Äther extrahiert, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet, auf 80 ml eingeeengt, auf eine Säule mit 50 g Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) gebracht und mit Äther eluiert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels ergab die Hochvakuumdestillation des Rohöls 22.0 g (65 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt $28 - 37^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Das NMR zeigte ein 1:1-Gemisch aus 5b und 5c.

MS (70 eV): $m/e = 82$ (M^+).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (82.1)	Ber.	C 58.51	H 7.37	N 34.12
(M 49)	Gef.	C 58.43	H 7.50	N 34.22

Die Trennung der Isomeren gelang durch Destillation an der Drehbandkolonne.

a. trans-3-Cyan-2-methylaziridin (5c)

Sdp. $78 - 80^{\circ}\text{C}/15$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4521$.

IR (Film): 3250 (NH), 3000, 2960 und 2920 (CH), 2230 (CN), weitere starke Banden bei 1445, 1420, 1228, 1085, 1015, 995, 890, 820 und 802 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.73$ (d, $J = 5.5$ Hz, CH_3), 8.30 (breites s, NH, verschwindet bei Zusatz von D_2O), 7.88 (d, $J = 2.5$ Hz, $\text{C}^3\text{-H}$),

7.43 (q von d, $J = 5.5$ Hz und $J = 2.5$ Hz, C^2H).

b. cis-3-Cyan-2-methylaziridin (5b)

Sdp. 88 - 90 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4498$

IR (Film): 3270 mit sh bei 3200 (NH), 2990, 2950 und 2920 (CH), 2230 (CN), weitere starke Banden bei 1445, 1410, 1215, 1062, 1015, 880, 797 und 767 cm^{-1} .

1H -NMR (rein): $\tau = 8.73$ (d, $J = 5.0$ Hz, CH_3), 8.20 (breites s, NH, verschwindet bei Zusatz von D_2O), 7.61 (qi, jede Linie verbreitert, $J = 5.0$ Hz, C^2-H), 7.37 (d, $J = 5.0$ Hz, C^3-H).

3. cis-2-Cyan-3-phenylaziridin (14c)

Zu einer Lösung von 28.9 g (100 mmol) 2,3-Dibrom-3-phenylpropionitril (Lit. 153) in 1.5 l Äthanol wurden im Laufe von 3 h 2.0 l einer gesättigten äthanolischen Ammoniaklösung unter Rühren zugeotropft. Dann ließ man drei Tage bei Raumtemperatur rühren, wobei die Mischung alle acht Stunden durch Einleiten von Ammoniak gesättigt wurde. Nach weiterem dreitägigen Stehen wurde das Lösungsmittel bei 60 °C abrotiert und der halbfeste Rückstand dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein festes, gelbes Rohprodukt, das aus wenig Äther 12.2 g (85 %) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 107 - 108 °C lieferte.

IR (KBr): 3230 mit sh bei 3190 (NH), 3030 (CH), 2245 (CN), weitere starke Banden bei 1500, 1445, 1215, 865, 748 und 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.33$ (breites s, NH), 7.93 - 6.93 (breites m, $\text{C}^3\text{-H}$), 6.81 - 6.33 (breites m, $\text{C}^2\text{-H}$), 2.63 (s, C_6H_5); auf Zusatz von D_2O verschwindet das Signal bei $\tau = 8.33$, gleichzeitig entstehen aus den beiden Multipletts zwei Dubletts bei $\tau = 7.29$ (d, $\text{C}^3\text{-H}$) und $\tau = 6.68$ (d, $\text{C}^2\text{-H}$), die ein AB-System mit $J = 6.0$ Hz darstellen.

MS (70 eV): $m/e = 144$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$ (144.2)	Ber.	C 74.97	H 5.95	N 19.43
(M 113)	Gef.	C 74.38	H 5.51	N 19.68

4. Weitere Aziridine

2-Methylaziridin (5d) und Äthylenimin wurden käuflich erworben (Fluka). Cis- bzw. trans-2,3-Dimethylaziridin (5e) und (5f) wurden aus cis- bzw. trans-2-Buten, cis- bzw. trans-2-Methyl-3-phenylaziridin (14a) und (14b = 5g) aus cis- bzw. trans-1-Phenylpropen, cis- bzw. trans 2,3-Diphenylaziridin (14e) und (14f) aus cis- bzw. trans-Stilben und 2-Phenylaziridin (14d) aus Styrol nach Literaturangaben dargestellt (Lit. 35 und 36).

B. Umsetzung der Aziridine (5) und (14) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid

1. Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 100 mmol Aziridin und 110 mmol Triäthylamin in 200 ml Äther tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 100 mmol 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 500 ml Äther und hielt

die Reaktion anschließend noch 1 h bei 0 °C. Der Kolbeninhalt wurde dann in einen Scheidetrichter umgefüllt, das entstandene Triäthylammoniumchlorid dreimal mit je 1000 ml Wasser ausgewaschen und die zurückbleibende, farblose bis blaßgelbe Kristallmasse des in Äther schwerlöslichen 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridins abgesaugt. Jedes Produkt wurde mindestens zweimal aus säurefreiem Lösungsmittel umkristallisiert.

2. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methylaziridin-3-carbonsäure-äthylester (6a)

Ausb.: 13 %, farblose Kristalle vom Schmp. 99 - 101 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3090 (CH), 1735 (Ester-CO), 1690 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1550 (NO₂), 730 und 723 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.61 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 8.42 (d, J = 6.0 Hz, CH₃), 6.87 (qi, jede Linie verbreitert, J = 6.0 Hz, C²-H), 6.52 (d, J = 6.0 Hz, C³-H), 5.63 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 0.85 (s, C₆H₃).

C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₇ (323.3)	Ber.	C 48.30	H 4.05	N 13.00
(M 30)	Gef.	C 48.52	H 4.20	N 12.91

3. cis-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6b)

Ausb.: 52 %, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 132 - 133 °C (Zers.) (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3070 und 3020 (CH), 2240 (CN), 1695 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1530 (NO₂), 729 und 718 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton d_6): $\tau = 8.22$ (d, $J = 5.5$ Hz, CH_3), 6.57 (qi, jede Linie verbreitert, $J = 5.5$ Hz, $\text{C}^2\text{-H}$), 6.13 (d, $J = 6.0$ Hz, $\text{C}^3\text{-H}$), 0.60 - 0.97 (m, C_6H_3).

MS (70 eV): $m/e = 276$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ (276.2)	Ber.	C 47.83	H 2.92	N 20.29
(M 75)	Gef.	C 47.91	H 3.02	N 20.12

4. trans-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6c)

Ausb.: 62 %, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 156 - 157 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3060 und 3030 (CH), 2240 (CN), 1695 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO_2), 732 und 722 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton d_6): $\tau = 8.47$ (d, $J = 5.5$ Hz, CH_3), 6.12 - 6.50 (m, $\text{C}^2\text{-H}$ und $\text{C}^3\text{-H}$), 0.58 - 0.88 (m, C_6H_3).

MS (70 eV): $m/e = 276$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ (276.2)	Ber.	C 47.83	H 2.92	N 20.29
(M 73)	Gef.	C 47.99	H 3.02	N 20.26

5. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6d)

Ausb.: 80 %, farblose Kristalle vom Schmp. 98 - 100 °C (aus Aceton/Petroläther = 2:1).

IR (KBr): 3060 und 2970 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO_2), 730 und 719 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.45$ (d, $J = 5.0$ Hz, CH_3), 7.62 (d, $J = 3.5$ Hz, $\text{C}^3\text{-H}$, trans zu CH_3), 7.01 - 7.34 (m, $\text{C}^3\text{-H}$, cis zu CH_3 und $\text{C}^2\text{-H}$), 0.78 (s, C_6H_3).

$C_{10}H_9N_3O_5$ (251.2)	Ber.	C 47.95	H 3.58	N 16.75
(M 33)	Gef.	C 47.91	H 3.77	N 16.92

6. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-dimethylaziridin (6e)

Ausb.: 20 %, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 109 - 110 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3095 (CH), 1672 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 730 und 719 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.47 (d, J = 5.5 Hz, zwei CH₃), 6.94 - 7.47 (sym. m, C²-H und C³-H), 0.75 - 0.95 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 265 (M⁺).

$C_{11}H_{11}N_3O_5$ (265.2)	Ber.	C 49.81	H 4.18	N 15.84
(M 110)	Gef.	C 49.83	H 4.31	N 15.63

7. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-dimethylaziridin (6f)

Ausb.: 40 %, farblose Kristalle vom Schmp. 123 - 124 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3095 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1542 (NO₂), 732 und 720 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.62 (d, J = 5.0 Hz, zwei CH₃), 7.06 - 7.41 (m, C²-H und C³-H), 0.70 - 0.88 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 265 (M⁺).

$C_{11}H_{11}N_3O_5$ (265.2)	Ber.	C 49.81	H 4.18	N 15.84
(M 81)	Gef.	C 49.88	H 4.42	N 15.95

8. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methyl-3-phenylaziridin (15a)

Ausb.: 68 %, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 125 - 126 °C (aus Benzol).

IR (KBr): 3060 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 732 und 700 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (d, J = 5.5 Hz, CH₃), 6.90 (qi, jede Linie verbreitert, J = 6.0 Hz, C²-H), 6.13 (d, J = 6.0 Hz, C³-H), 2.70 (s, C₆H₅), 1.05 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 327 (M⁺).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅ (327.3)	Ber.	C 58.71	H 4.00	N 12.84
(M 55)	Gef.	C 58.82	H 4.12	N 12.61

9. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin (15b=6g)

Ausb.: 92 %, wasserklare Würfel vom Schmp. 110 - 111 °C (aus Äther/Aceton = 10:1).

IR (KBr): 3060 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1545 (NO₂), 748, 730, 720 und 693 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.32 (d, J = 5.5 Hz, CH₃), 6.97 - 6.53 (m, C²-H), 6.37 (d, J = 3.5 Hz, C³-H), 2.70 (s, C₆H₅), 0.87 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 327 (M⁺).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅ (327.3)	Ber.	C 58.71	H 4.00	N 12.84
(M 98)	Gef.	C 58.72	H 4.21	N 12.62

10. cis-2-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin (15c)

Ausb.: 74 %, farblose Nadeln vom Schmp. 169 - 170 °C (aus Aceton).

IR (KBr): 3100 (CH), 2250 (CN), 1700 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 732, 722 und 697 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (Aceton d₆): τ = 5.88 (d, J = 6.0 Hz, C³-H), 5.58 (d, J = 6.0 Hz, C²-H), 2.68 - 2.33 (m, C₆H₅), 1.15 - 0.90 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 338 (M⁺).

C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₅ (338.3)	Ber.	C 56.81	H 2.98	N 16.56
(M 155)	Gef.	C 57.08	H 3.09	N 16.57

11. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridin (15d)

Ausb.: 37 %, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 106 - 107 °C (aus Äther).

IR (KBr): 3060 (CH), 1680 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 730, 723 und 698 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.23 (d, J = 3.5 Hz, C²-H, trans zu C³-H), 6.87 (d, J = 6.0 Hz, C²-H, cis zu C³-H), 6.42 - 6.17 (d von d, J = 3.5 Hz und J = 6.0 Hz, C³-H), J_{gem.} C²-H = 0 Hz (Lit. 35 und 36), 2.53 (s, C₆H₅), 0.85 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 313 (M⁺).

C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅ (313.3)	Ber.	C 57.57	H 3.54	N 13.42
(M 66)	Gef.	C 57.44	H 3.54	N 13.52

12. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-diphenylaziridin (15e)

Ausb.: 86 %, farblose Nadeln vom Schmp. 173 °C (aus Aceton).

IR (KBr): 3060 (CH), 1670 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 733, 720 und 695 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (Aceton d₆): 5.65 (s, C²-H und C³-H), 2.80 (m, zwei C₆H₅),

1.00 (m, C_6H_3).

MS (70 eV): $m/e = 389 (M^+)$.

$C_{21}H_{15}N_3O_5$ (389.4)	Ber.	C 64.78	H 3.88	N 10.79
(M 163)	Gef.	C 64.05	H 3.99	N 10.89

13. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-diphenylaziridin (15f)

Ausb.: 61 %, farblose Nadeln vom Schmp. 139 - 141 °C (aus Äther).

IR (KBr): 3060 (CH), 1675 (CO), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO_2), 745, 730, 720 und 695 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

1H -NMR (Aceton d_6): $\tau = 5.65$ (s, C^2 -H und C^3 -H), 2.97 - 2.50 (m, zwei C_6H_5), 1.20 (m, C_6H_3).

MS (70 eV): $m/e = 389 (M^+)$.

$C_{21}H_{15}N_3O_5$ (389.4)	Ber.	C 64.78	H 3.88	N 10.79
(M 173)	Gef.	C 64.95	H 3.87	N 10.85

14. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridin

Ausb.: 72 %, farblose Nadeln vom Schmp. 129 - 130 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3040 (CH), 1665 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO_2), 732 und 720 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.40$ (s, zwei C^2 -H und zwei C^3 -H), 0.76 (m, C_6H_3).

MS (70 eV): $m/e = 237 (M^+)$.

$C_9H_7N_3O_5$ (237.2)	Ber.	C 45.59	H 2.98	N 17.52
(M 267)	Gef.	C 45.84	H 3.07	N 17.84

C. Thermische Umlagerung der 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methyl-aziridine (6) (Fanta-Reaktion)

1. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methyl-aziridin-3-carbonsäure-äthylester (6a)

900 mg (2.78 mmol) von 6a hielt man in 7 ml o-Dichlorbenzol in einem Bad von 140 °C und untersuchte die Lösung stündlich im NMR. Nach 15 h hatte das Methyldublett bei $\tau = 8.42$ um die Hälfte abgenommen, dafür zeigten sich Vinylprotonen im Bereich von $\tau = 3.57 - 4.90$, die von 2-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-3-buten-säureäthylester 7a herrührten. Nach 18 h wurde ein Methyldublett bei $\tau = 8.17$ sichtbar, gleichzeitig verminderte sich die Intensität der Signale im Bereich von $\tau = 3.57 - 4.90$. Nach 60 h waren das Methyldublett von 6a ($\tau = 8.42$) und die Signale im Bereich von $\tau = 3.57 - 4.90$ verschwunden und nur noch Banden von 2-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-2-buten-säureäthylester 8a sichtbar. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des öligen Rückstandes in Benzol kristallisierten 300 mg (33 %) gelbes 8a vom Schmp. 145 °C. Die vom Lösungsmittel befreite Mutterlauge zeigte im NMR nur Signale von 8a.

Eigenschaften von 8a:

IR (KBr): 3330 (NH), 3090 (CH), 1690 (CO-Ester), 1666 (CO-Amid), 1625 (Arom. Ring), 1543 (NO₂), 731 und 711 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.67$ (t, J = 7.5 Hz, CH₃), 8.15 (d, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.71 (q, J = 7.5 Hz, CH₂-O), 3.00 (q, J = 7.0 Hz, H-C=), 1.57 (s, NH), 0.95 - 0.70 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): $m/e = 323 (M^+)$.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ (323.3)	Ber.	C 48.30	H 4.05	N 13.00
(M 36)	Gef.	C 48.56	H 4.05	N 12.85

2. trans-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6c)

2.00 g (7.24 mmol) von 6c wurden in 20 ml o-Dichlorbenzol für 2 h in einem Bad von 152.5 °C gehalten. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der zurückbleibende Kristallbrei zeigte im NMR nur Signale des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-crotonitrils 8c. Nach Aufnehmen in Essigester kristallisierten 1000 mg (50 %) von 8c in gelben Nadeln vom Schmp. 196 °C.

Eigenschaften von 8c:

IR (KBr): 3300 (NH), 2220 (CN), 1680 (CO-Amid), 1630 (Arom. Ring), 1545 (NO₂), 733, 727 und 718 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (Aceton d₆): $\tau = 8.07$ (d, J = 7.5 Hz, CH₃), 3.42 (q, J = 7.5 Hz, H-C=), 0.80 (s, C₆H₃), 0.13 (breites s, NH).

MS (70 eV): $m/e = 276 (M^+)$.

$C_{11}H_8N_4O_5$ (276.2)	Ber.	C 47.83	H 2.92	N 20.29
(M 76)	Gef.	C 48.27	H 2.93	N 20.56

3. cis-3-Cyan-1-(3,5-dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6b)

6b ergab nach 4 h bei 162 °C in o-Dichlorbenzol 8b als einziges Produkt, dessen NMR-Spektrum mit dem von 8c völlig identisch war.

4. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6d)

300 mg (1.19 mmol) von 6d, gelöst in 1 ml o-Dichlorbenzol, hielt man 3 h in einem Bad von 140 °C. Die rotbraune Lösung enthielt ausschließlich 7d und zeigte ein mit unabhängig vorbereitetem N-(3,5-Dinitrobenzoyl)-allylamin identisches IR- und NMR-Spektrum.

5. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-dimethylaziridin (6f)

1.30 g (4.91 mmol) von 6f wurden in 5 ml o-Dichlorbenzol für 12 h in einem Bad von 111.5 °C gehalten. Nach dem Abkühlen kristallisierten 1.20 g (92 %) 3-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-1-buten 7f in hellgelben Nadeln vom Schmp. 167 - 168 °C. Die Mutterlauge zeigte im NMR nur Signale von 7f.

Eigenschaften von 7f:

IR (KBr): 3250 (NH), 3080 (CH), 1655 (CO), 1645 (CC), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 732 und 710 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (Aceton d₆): τ = 8.62 (d, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.22 (q, jede Linie durch kleine Kopplungen weiter aufgespalten, C-H), 5.07 - 4.57 (m, H₂C=), 4.23 - 3.67 (m, H-C=), 1.53 (breites s, NH), 0.87 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 265 (M⁺).

C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₅ (265.2)	Ber.	C 49.81	H 4.18	N 15.84
(M 83)	Gef.	C 49.67	H 4.50	N 15.67

6. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-dimethylaziridin (6e)

6e lieferte nach 5 h bei 150 °C ein NMR-Spektrum, das mit dem

von 7f identisch war.

7. 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin (6g)

Die thermische Umlagerung von 6g wird im folgenden unter D. 4. beschrieben.

D. Thermische Umlagerung der 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine (15)

1. Allgemeine Vorschrift

5 mmol der 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine 15 wurden jeweils in 50 ml o-Dichlorbenzol gelöst und im Thermostaten 12 h bei 140 °C gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 60 °C verblieb in allen Fällen ein gelber bis rotbrauner, fester Rückstand, der sich laut NMR-Spektrum stets als jeweils einziges, einheitliches Produkt erwies. Nur die Thermolyse von 15b = 6g bildete eine Ausnahme. Das Rohprodukt bestand hier aus einem Gemisch von zwei festen Substanzen, deren großer Löslichkeitsunterschied eine einwandfreie Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform ermöglichte. Sämtliche NMR-Spektren der Produkte waren vereinbar mit den Strukturen der Oxazoline 16; bei der Thermolyse von 15b wurde neben dem Oxazolin 16b das offenkettige Allylamid 7g (Fanta-Produkt) als schwerer lösliche Komponente identifiziert.

2. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (16a)

Ausb.: 91 %, farblose Kristalle vom Schmp. 122 - 123 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3060 (CH), 1650 (CN), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 730 und 698 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.08 (d, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.65 - 4.92 (d von q, J = 7.0 Hz und J = 10.0 Hz, C⁴-H), 4.12 (d, J = 10.0 Hz, C⁵-H), 2.73 (s, C₆H₅), 0.95 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 327 (15 %, M⁺), 325 (4 %), 221 (100 %), 106 (3 %).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅ (327.3)	Ber.	C 58.71	H 4.00	N 12.84
(M 58)	Gef.	C 58.69	H 4.00	N 13.02

3. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (16b)

Ausb.: 66 %, farblose Prismen vom Schmp. 85 - 87 °C (aus Cyclohexan/Äther = 1:1).

IR (KBr): 3080 (CH), 1640 (CN), 1620 (Arom. Ring), 1530 (NO₂), 730 und 695 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.48 (d, J = 6.5 Hz, CH₃), 5.67 (qi, jede Linie verbreitert, J = 7.0 Hz, C⁴-H), 4.80 (d, J = 8.0 Hz, C⁵-H), 2.73 (s, C₆H₅), 1.00 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 327 (9 %, M⁺), 221 (100 %), 106 (2 %).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅ (327.3)	Ber.	C 58.71	H 4.00	N 12.84
(M 251)	Gef.	C 58.79	H 3.99	N 12.85

4. 3-(3,5-Dinitrobenzoyl)-amino-3-phenyl-1-propen (7g)

Ausb.: 25 %, feine Nadeln vom Schmp. 172 - 173 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 3300 (NH), 3060 (CH), 1630 (CO), 1540 (NO₂), 730, 718 und 700 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.00 - 4.75 (m, H-C-), 4.75 - 4.50 (m, H-C=), 4.50 - 3.17 (m, H₂C=), 2.70 (s, C₆H₅), 1.80 (s, H-N), 1.25 - 0.78 (m, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 327 (M⁺).

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₅ (327.3)	Ber.	C 58.71	H 4.00	N 12.84
(M 252)	Gef.	C 58.13	H 4.15	N 12.74

5. cis-4-Cyano-2-(3,5-dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolin (16c)

Ausb.: 88 %, farblose Kristalle vom Schmp. 159 - 160 °C (aus Methylenchlorid).

IR (KBr): 3060 (CH), 2250 (CN), 1640 (CN), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 730, 707 und 696 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (Aceton d₆): τ = 4.17 (d, J = 10.0 Hz, C⁵-H), 3.73 (d, J = 10.0 Hz, C⁴-H), 2.65 (s, C₆H₅), 1.00 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 338 (15 %, M⁺), 336 (5 %), 232 (100 %), 106 (2 %).

C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₅ (338.3)	Ber.	C 56.81	H 2.98	N 16.56
(M 260)	Gef.	C 56.69	H 2.99	N 16.36

6. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-2-oxazolin (16d)

Ausb.: 93 %, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 116 - 117 °C (aus Äther).

IR (KBr): 3060 (CH), 1640 (CN), 1620 (Arom. Ring), 1540 (NO₂), 732, 705 und 690 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.13 - 5.08 (d von zwei d, J = 10.0 Hz = vic. cis-Kopplung, J = 9.0 Hz = vic. trans-Kopplung, J = 6.5 Hz = gem. Kopplung, C⁴-H), 4.33 - 3.90 (zwei d, fast zum t überlagert, J = 10.0 Hz = vic. cis-Kopplung, J = 9.0 Hz = vic. trans-Kopplung, C⁵-H), 2.53 (s, C₆H₅), 0.80 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 313 (19 %, M⁺), 207 (100 %), 106 (3 %).

C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅ (313.3)	Ber.	C 57.57	H 3.54	N 13.42
(M 68)	Gef.	C 57.30	H 3.52	N 13.48

7. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-cis-4,5-diphenyl-2-oxazolin (16e)

Ausb.: 92 %, farblose Nadeln vom Schmp. 204 - 206 °C (aus Aceton).

IR (KBr): 3060 (CH), 1630 (CN), 1610 (Arom. Ring), 1530 (NO₂), 725, 705 und 694 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (DMSO d₆): τ = 4.18 (d, J = 10.0 Hz, C⁴-H), 3.78 (d, J = 10.0 Hz, C⁵-H), 3.10 (m, C₆H₅ an C⁴ und C⁵), 1.12 (s, C₆H₃).

MS (70 eV): m/e = 389 (7 %, M⁺), 387 (6 %), 283 (100 %), 106 (3 %).

C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₅ (389.4)	Ber.	C 64.78	H 3.88	N 10.79
(M 271)	Gef.	C 64.82	H 3.93	N 10.79

8. 2-(3,5-Dinitrophenyl)-trans-4,5-diphenyl-2-oxazolin (16f)

Ausb.: 95 %, farblose, glänzende Würfel vom Schmp. 185 - 187 °C (aus Aceton).

IR (KBr): 3060 (CH), 1650 (CN), 1625 (Arom. Ring), 1535 (NO₂), 730, 698 und 690 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6): τ = 4.68 (d, J = 8.0 Hz, $\text{C}^4\text{-H}$), 4.37 (d, J = 8.0 Hz, $\text{C}^5\text{-H}$), 2.68 (m, C_6H_5 an C^4 und C^5), 1.10 (s, C_6H_3).

MS (70 eV): m/e = 389 (7 %, M^+), 283 (100 %), 106 (2 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (389.4) Ber. C 64.78 H 3.88 N 10.79

(M 273) Gef. C 64.62 H 3.88 N 10.95

9. Zur Thermolyse des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridins

Diese Verbindung war in o-Dichlorbenzol bis 150 °C stabil. Bei 170 °C zersetzt sich eine Lösung von 5 mmol des 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridins in 50 ml dieses Solvens zu undefinierbarem Harz. Ein Oxazolin konnte als Produkt nicht entdeckt werden.

10. Zur Bestimmung der Produktverhältnisse (16b)/(7g) bei verschiedenen Temperaturen

Dazu wurden die drei Kinetikproben von 15b (siehe auch F.) nach beendeter Messung der Zeit-Umsatzpunkte noch 12 h bei der jeweiligen Meßtemperatur im Thermostaten belassen. Anschließend lieferte die Integration der Methylgruppe von 16b gegen die drei Protonen der 3,5-Dinitrophenyl- bzw. 3,5-Dinitrobenzoylgruppe als internem Standard die Ausbeuten von 16b bei den jeweiligen Kinetiktemperaturen.

E. Untersuchungen zur Stereochemie der N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung

Wie unter D. 1. beschrieben erhielt man lt. NMR-Spektren bei der Thermolyse von 15a - 15f als Produkte jeweils nur die

Oxazoline 16a - 16f, die dieselbe Konfiguration an C⁴ und C⁵ besaßen, wie die Ausgangsverbindungen 15a - 15f an C² und C³. Zur Festlegung einer unteren Grenze dieser Stereoselektivität wurden NMR-Spektren von Lösungen der cis-Oxazoline 16a und 16e (Konzentration: 1 mmol/ml, Solvens: Deuterochloroform) angefertigt. Dann wurde jeweils 1 % von Lösungen der entsprechenden trans-Oxazoline 16b und 16f (gleiche Konzentration, gleiches Solvens) zugesetzt und unter exakt gleichen Bedingungen wieder NMR-Spektren aufgenommen. Diese enthielten nun neben den Signalen von 16a und 16e auch deutlich sichtbar die Banden von 16b und 16f, wie die Abbildung 13 auf Seite 41 zeigt. Daraus resultiert eine Stereoselektivität von mindestens 99 %.

F. Die kinetischen Messungen der N-Acylaziridin-Umlagerungen

1. Zur Methodik

0.5 bis 0.7 ml von 1 M Lösungen der Acylaziridine 6 bzw. 15 in o-Dichlorbenzol wurden im NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Die Lösungen hielt man für definierte Zeiten im Ultrathermostaten (Temperaturkonstanz: ± 0.1 °C). Als Meßbande diente bei den Verbindungen 6 sowie 15a und 15b jeweils das in seiner Intensität abnehmende NMR-Signal des Methyldoubletts am Aziridinring; im Falle von 15c - 15f fanden dafür die Signale der Aziridinringprotonen Verwendung. Als internen Standard verwendete man in allen Fällen die drei Aromatenprotonen der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe. Die Flächen der Signale bestimmte man durch elektronische Integration des NMR-Gerätes, wobei sich die Werte für

Standard- und Meßbande auf den jeweiligen Mittelwert von 10 - 20 Einzelintegrationen gründeten. Für jeden k-Wert wurden 6 - 12 Zeit-Umsatzpunkte bestimmt. Der Reaktionsablauf wurde bis zum Bereich von 75 - 90 % Umsatz verfolgt. Ausgewertet wurde nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung, dem die Meßpunkte entsprachen.

Zur Ermittlung der Umlagerungskonstanten k_1 wurden in einem Diagramm die Zeit (in Minuten) als Abszisse und der zu dieser Zeit gehörende Wert $\ln C_a/C_t$ (C_a = Anfangskonzentration an Aziridin, C_t = Aziridinkonzentration zur Zeit t) als Ordinate aufgetragen und durch die auf diese Weise erhaltene Punkteschar graphisch die optimale Gerade gelegt. Aus der Steigung c dieser Geraden ergibt sich k_1 in der Einheit min^{-1} .

$$c = \frac{\ln C_a/C_t}{t} = k_1$$

Division dieses Wertes durch 60.0 liefert die in Tabelle 2 und 13 zusammengefaßten Daten.

2. Weitere Einzelheiten zur Kinetik der N-Acylaziridin-N-Acylallylamin-Umlagerung (Fanta-Reaktion)

Im folgenden ist die Auswertung der Messung am Beispiel der Umlagerung 6d $\longrightarrow$ 7d ausführlich wiedergegeben.

Tab. 30 Zeitintervalle Z (in min), Meß- und Standard-Signalgrößen M und S (in mm) sowie C_a/C_t -Werte und deren natürliche Logarithmen bei der kinetischen Vermessung der Umlagerung $\underline{6d} \longrightarrow \underline{7d}$ bei 121.8°C in o-Dichlorbenzol. Konzentration: 1 mmol/ml

Z	M	S	M/S	C_a/C_t	$\ln C_a/C_t$
0	108	108	1	1	0
80	80	110	0.73	1.37	0.314
120	70	109	0.64	1.56	0.445
160	57	101	0.565	1.77	0.570
200	47	98	0.480	2.08	0.730
240	40	99	0.405	2.47	0.905
280	36	98	0.368	2.72	1.000
340	29	99	0.293	3.41	1.230

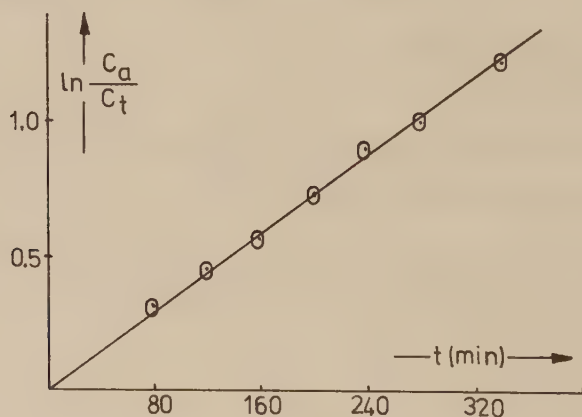


Abb. 23 Diagramm $\ln C_a/C_t$ gegen t für die Kinetik der Umlagerung $\underline{6d} \longrightarrow \underline{7d}$ bei 121.8°C in o-Dichlorbenzol

3. Weitere Einzelheiten zur Kinetik der N-Acylaziridin-
2-Oxazolin-Umlagerung

a. Zur Bestimmung der RG-Konstanten

Tab. 31 Zeitintervalle Z (in min), Meß- und Standard-Signalgrößen M und S (in mm) sowie C_a/C_t -Werte und deren natürliche Logarithmen bei der kinetischen Vermessung der Umlagerung 15a $\longrightarrow$ 16a bei 150.0 °C in o-Dichlorbenzol. Konzentration: 1 mmol/ml

Z	M	S	M/S	C_a/C_t	$\ln C_a/C_t$
0	123	129	0.948	1	0
15	110	130	0.845	1.122	0.115
30	96	133	0.724	1.310	0.270
45	78	131	0.594	1.595	0.467
61	69	132	0.522	1.815	0.596
75	61	129	0.472	2.010	0.698
90	52	131	0.394	2.404	0.877
105	47	133	0.356	2.667	0.981
120	41	129	0.322	2.948	1.081
135	36	134	0.267	3.546	1.266
150	32	130	0.246	3.861	1.351

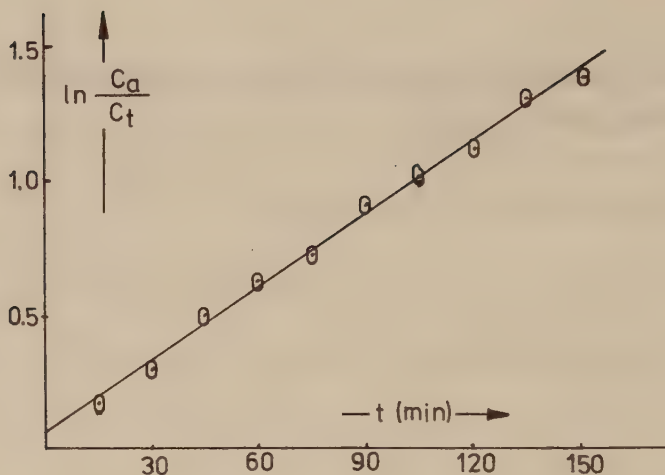


Abb. 24 Diagramm $\ln C_a/C_t$ gegen t für die Kinetik der Umlagerung 15a $\rightarrow$ 16a bei 150.0 °C in o-Dichlorbenzol

b. Lösungsmittelabhängigkeit

Dazu wurden an 1 M Lösungen von 15a in Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol und Nitromethan d_3 wie unter 1. beschrieben bei 150.0 °C die abnehmende Konzentration des Aziridins mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeitlich verfolgt, wobei jeweils das Dublett der Methylgruppe von 15a als Meßbande und die drei Aromatenprotonen der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe als innerer Standard dienten. Die Zeit-Umsatzpunkte ließen sich nach dem kinetischen Gesetz 1.Ordnung auswerten. Endprodukt war in allen Fällen das cis-Oxazolin 16a.

c. Säure- und Basenkatalyse

Einer 1 M Lösung von 15d in o-Dichlorbenzol wurden 5 Mol-%

3,5-Dinitrobenzoesäure zugesetzt und die RG-Konstante der Umlagerung zum Oxazolin 16d (wie unter 1. beschrieben) bei 102.3 °C bestimmt. Auch hier gehorchten die Meßpunkte dem kinetischen Gesetz 1.Ordnung, das einzige Endprodukt war 16d.

Bei Zusatz von 5 Mol-% Triäthylamin zu einer 1 M Lösung von 15d in o-Dichlorbenzol kam es rasch unter Rotfärbung zu unkontrollierbaren Zersetzungsreaktionen, die ein nicht analysierbares, zähes, schwarzes Harz als Produkt erbrachten.

G. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter

Mißt man die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems bei mehreren Temperaturen, kann man die Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius bestimmen:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln A - E_A/RT \quad \text{oder} \quad \log k = \log A - E_A/4.576T$$

Man ermittelt E_A zweckmäßig aus einer graphischen Darstellung $\log k$ gegen $1/T$. Aus der Steigung c der Geraden erhält man:

$$E_A = -4.576 \cdot c \quad (\text{kcal/mol})$$

Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ lassen sich aus der Eyring-Gleichung (Lit. 38) erhalten:

$$\ln k = \ln KT/h + \Delta S^\ddagger/4.576 - \Delta H^\ddagger/RT \quad \text{bzw.} \quad \log k = \log K/h + \Delta S^\ddagger/4.576 - \Delta H^\ddagger/4.576T,$$

(wobei K = Boltzmann-Konstante und h = Planck'sches Wirkungsquantum).

Trägt man wieder $\log k/T$ gegen $1/T$ auf, so gibt die mit -4.576 multiplizierte Steigung c' die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$:

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot c' \cdot (\text{kcal/mol})$$

Für $\Delta S^\ddagger$ gilt dann der Ausdruck:

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 \cdot (\log k - 10.32 - \log T) + \Delta H^\ddagger/T \quad (\text{cal/mol} \times \text{grad})$$

Die Berechnung der Aktivierungsgrößen ist am Beispiel der Umlagerung 15a $\longrightarrow$ 16a durchgeführt.

Tab. 32 RG-Konstanten 1.Ordnung der Umlagerung 15a $\longrightarrow$ 16a bei verschiedenen Temperaturen

$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\log k_1$	$\log k_1/T$	T (K)	$1/T \times 10^3$	$\log T$
36.6	-3.43711	-6.07475	434.15	2.3033	2.63764
15.2	-3.81959	-6.44608	423.15	2.3632	2.62649
6.6	-4.18111	-6.79722	413.15	2.4204	2.61611

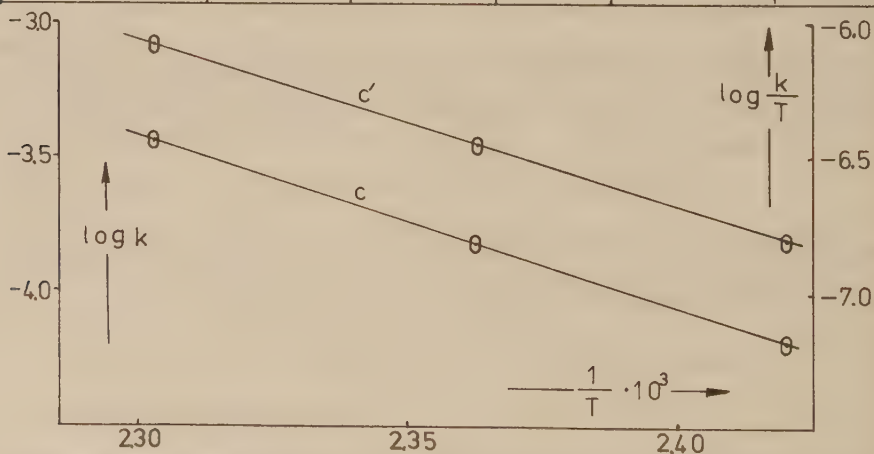


Abb. 25 Diagramm $\log k$ bzw. $\log k/T$ gegen $1/T$ der Umlag. 15a $\longrightarrow$ 16a

Mit den ermittelten Steigungen $c = -6.3535$ und $c' = -6.1697$ erhält man:

$$E_A = -4.676 \cdot (-6.3535) = 29.1 \text{ (kcal/mol)},$$

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot (-6.1697) = 28.2 \text{ (kcal/mol)}.$$

Für $\Delta S^\ddagger$ mit den Werten für 434.15 K:

$$\begin{aligned}\Delta S^\ddagger &= -4.576 \cdot (-3.43711 - 10.32 - 2.63764) + 28230/434.15 = \\ &= -10.0 \text{ (cal/mol}^\circ\text{K)}\end{aligned}$$

VII. Versuche zu den Azidoaziridinen

A. Synthese von 2-Azidoaziridinen

1. Aroylelessigsäureäthylester

a. m-Trifluormethylbenzoylessigsäureäthylester

Diese Verbindung wurde analog zu einer Synthesevorschrift für Aroylelessigsäureäthylester (Lit. 154) dargestellt. Eine Lösung von 46 g (2 mol) Natrium in 720 ml absolutem Äthanol wurde in folgende Portionen geteilt: 1 x 360 ml (1 mol), 1 x 180 ml (0.5 mol), 1 x 90 ml (0.25 mol) und 2 x 45 ml (0.125 mol). 192.1 g (1 mol) Trifluormethylbenzoylfluorid wurden in 400 ml absolutem Äther gelöst und wie folgt unterteilt: 1 x 300 ml (0.5 mol), 1 x 150 ml (0.25 mol), 1 x 75 ml (0.125 mol) und 2 x 37.5 ml (0.0625 mol). Nach Vereinigung von 130.1 g (1 mol) Acetessigester mit der 1 mol-Portion der Äthylatlösung und

Kühlung der Mischung auf $+5^{\circ}\text{C}$ wurde die 0.5 mol-Portion des Säurefluorids zugetropft, wobei die Temperatur unter $+12^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. Nach 1/2 h setzte man die 0.5 mol-Portion der Äthylatlösung sowie anschließend die 0.25 mol-Portion des Säurefluorids zu, u.s.w. Nach Vereinigung aller Lösungen ließ man über Nacht auf Raumtemperatur kommen und brachte das ausgefallene Salz durch Zugabe von 400 ml Wasser in Lösung. Anschließend wurden 30 ml konz. Ammoniak sowie 30 g Ammoniumchlorid hinzugefügt und die Mischung 6 h bei $+55^{\circ}\text{C}$ gehalten. Das entstandene Öl wurde ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}/12$ Torr abrotiert. Man erhielt 110 g (42 %) eines honigartigen, gelben Öls, dessen NMR-Spektrum zeigte, daß dieses Rohprodukt zu etwa 3/4 in der Keto- und zu ca. 1/4 in der Enolform vorlag. Es wurde ohne besondere Reinigung weiterverarbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (Ketoform): $\tau = 8.78$ (t, $J = 6.5$ Hz, CH_3), 6.03 (s, CH_2), 5.83 (q, $J = 6.5$ Hz, CH_2), 2.68 - 1.82 (m, C_6H_4).

b. p-Chlorbenzoylessigsäureäthylester

Die Darstellung dieser bereits beschriebenen Verbindung erfolgte nach Literaturvorschrift (Lit. 155). Auch hier wurde auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt weiterverarbeitet.

c. Benzoylessigsäureäthylester

Diese Substanz wurde käuflich erworben (Merck).

d. p-Methoxybenzoylessigsäureäthylester

Auch diese Verbindung war bekannt und wurde nach Literaturangaben bereitet (Lit. 155). Zur weiteren Synthese wurde auch hier das ungereinigte Rohprodukt eingesetzt.

2. 3-Aryl-5-isoxazol-5-one

a. Allgemeine Vorschrift, modifiziert nach Literaturangaben

(Lit. 156) 1.5 mol des Aroylessigsäureäthylesters wurden zusammen mit 1.5 mol Hydroxylaminhydrochlorid mit 500 ml Wasser versetzt und auf dem Dampfbad auf 60 °C erwärmt. Dann wurde soviel Äthanol zugegeben, bis man eine klare Lösung erhielt, die dabei von selbst zum Sieden kam. Während des Erkaltsens fielen die Produkte als Feststoffe an, wurden abgesaugt und umkristallisiert.

b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-isoxazol-5-on

Ausb.: 70 %, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 95 - 97 °C (aus Äthanol).

IR (KBr): 3060 (CH), 1790 (CO), 1750 (CN), 1620 (Arom. Ring), 721 und 695 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.22 (s, CH₂), 2.70 - 2.10 (m, C₆H₄).

MS (70 eV): m/e = 229 (M⁺).

C ₁₀ H ₆ F ₃ NO ₂ (229.2)	Ber.	C 52.41	H 2.64	N 6.11
(MS 50)	Gef.	C 52.32	H 2.69	N 5.64

c. 3-(p-Chlorphenyl)-isoxazol-5-on

Ausb.: 46 %, farblose Nadeln vom Schmp. 152 °C (Zers.) (aus Äthanol/Wasser = 1:1).

¹H-NMR (Aceton d₆): τ = 5.87 (s, CH₂), 2.47 (d, J = 9.0 Hz) und 2.18 (d, J = 9.0 Hz), (beide C₆H₄).

d. 3-Phenyl-isoxazol-5-on

Diese Verbindung war bereits beschrieben und wurde direkt nach Literaturvorschrift dargestellt (Lit. 156).

e. 3-(p-Methoxyphenyl)-isoxazol-5-on

Ausb.: 33 %, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 143 - 144 °C (Zers.) (aus Äthanol).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.28 (s, CH₂), 6.15 (s, CH₃), 3.08 (d, J = 9.0 Hz) und 2.43 (d, J = 9.0 Hz), (beide C₆H₄).

3. 3-Aryl-5-chlorisoxazole

a. Allgemeine Vorschrift, analog zur Literatur

(Lit. 104) Zu einer eisgekühlten Mischung von 0.85 mol des 3-Aryl-isoxazol-5-ons und 775 ml Phosphoroxychlorid wurden 68.7 g Triäthylamin unter Rühren innerhalb von 3 h zugetropft. Anschließend wurde 2 h Rückfluß gekocht, wobei man eine klare Lösung erhielt. Nach Abziehen des Phosphoroxychlorids wurde der dunkelrote Rückstand auf Eis gegossen, mit gesättigter Natrium-

hydroxidlösung alkalisch gemacht und der halbfeste Brei dreimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Abzug des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert bzw. umkristallisiert.

b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-5-chlorisoxazol

Ausb.: 27 %, hellgelbes Öl vom Sdp. 110 - 112 °C/10⁻³ Torr, das beim Erkalten kristallisiert.

IR (KBr): 3060 (CH), 1560 (Arom. Ring), 703 und 691 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.27 (s, CH), 2.72 - 1.82 (m, C₆H₄).

MS (70 eV): m/e = 247 (M⁺).

C ₁₀ H ₅ ClF ₃ NO (247.6)	Ber.	C 48.51	H 2.04	N 5.66
(MS 51)	Gef.	C 48.66	H 2.10	N 5.82

c. 3-(p-Chlorphenyl)-5-chlorisoxazol

Ausb.: 28 %, farblose Nadeln vom Schmp. 102 - 104 °C (aus Äthanol).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.65 (s, CH), 2.70 (d, J = 8.0 Hz, C₆H₂), 2.42 (d, J = 8.0 Hz, C₆H₂).

d. 3-Phenyl-5-chlorisoxazol

Diese Verbindung war bereits beschrieben und wurde nach Literaturvorschrift bereitet (Lit. 104).

e. 3-(p-Methoxyphenyl)-5-chlorisoxazol

Ausb.: 39 %, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 81 - 83 °C (aus Petroläther).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.27 (s, CH_3), 3.73 (s, CH), 3.17 (d, J = 8.5 Hz, C_6H_2), 2.43 (d, J = 8.5 Hz, C_2H_6).

4. 3-Aryl-5-äthoxyisoxazole

a. Allgemeine Vorschrift, nach Literaturangaben

(Lit. 104) Zu einer Lösung von 0.66 mol Natrium in 660 ml absolutem Äthanol wurden 0.51 mol des 3-Aryl-5-chlorisoxazols hinzugefügt und die Mischung 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand umkristallisiert.

b. 3-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-5-äthoxyisoxazol

Ausb.: 78 %, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 55 - 58 °C (aus Pentan).

IR (KBr): 3060 (CH), 1610 (Arom. Ring), 695 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.53 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.70 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.45 (s, CH), 2.80 - 1.83 (m, C_6H_4).

MS (70 eV): m/e = 257 (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}$ (257.2)	Ber.	C 56.03	H 3.92	N 5.45
(MS 52)	Gef.	C 56.23	H 3.96	N 6.04

c. 3-(p-Chlorphenyl)-5-äthoxyisoxazol

Ausb.: 67 %, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 89 - 91 °C (aus Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.58 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.73 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.55 (s, CH), 2.65 (d, J = 8.0 Hz, C_6H_2), 2.32 (d, J = 8.0 Hz, C_6H_2).

d. 3-Phenyl-5-äthoxyisoxazol

Diese Verbindung war bereits beschrieben und wurde nach Literaturvorschrift dargestellt (Lit. 104).

e. 3-(p-Methoxyphenyl)-5-äthoxyisoxazol

Ausb.: 57 %, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 74 - 76 °C (aus Petroläther).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.61 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 6.23 (s, CH_3), 5.80 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.62 (s, CH), 3.23 (d, J = 8.5 Hz, C_6H_2), 2.40 (d, J = 8.5 Hz, C_6H_2).

5. 2-Aryl-3-azirincarbonsäureäthylester (39)

a. Allgemeine Vorschrift, modifiziert nach Literaturangaben

(Lit. 104) 0.2 mol der 3-Aryl-5-äthoxyisoxazole wurden in 1 l Dekalin gelöst und ca. 15 h lang Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert.

b. 2-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-3-azirincarbonensäureäthylester (39a)

Ausb.: 54 %, farbloses Öl vom Sdp. 105 - 108 °C/10⁻³ Torr, das in der Vorlage zu blaßgelben Kristallen vom Schmp. 44 - 46 °C erstarrt.

IR (KBr): 3060 (CH), 1770 (CN), 1720 (CO), 1610 (Arom. Ring), 700 und 691 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.77 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.18 (s, CH), 5.87 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 2.57 - 1.87 (m, C₆H₄).

MS (70 eV): m/e = 257 (M⁺).

C ₁₂ H ₁₀ F ₃ NO (257.2)	Ber.	C 56.04	H 3.92	N 5.45
(MS 53)	Gef.	C 55.93	H 3.93	N 5.95

c. 2-(p-Chlorphenyl)-3-azirincarbonensäureäthylester (39b)

Ausb.: 80 %, farbloses Öl vom Sdp. 122 - 125 °C/10⁻³ Torr, das in der Vorlage zu hellgelben Kristallen vom Schmp. 56 - 57 °C erstarrt.

IR (KBr): 3040 (CH), 1760 (CN), 1715 (CO), 1585 (Arom. Ring),

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.78 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.30 (s, CH), 5.88 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 2.58 (d, J = 8.0 Hz, C₆H₂), 2.27 (d, J = 8.0 Hz, C₆H₂).

MS (70 eV): m/e = 223 (M⁺).

C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₂ (223.7)	Ber.	C 59.07	H 4.51	N 6.26
(MS 23/I)	Gef.	C 59.12	H 4.63	N 6.08

d. 2-Phenyl-3-azirincarbonensäureäthylester (39c)

Diese Verbindung war bereits beschrieben (Lit. 104).

e. 2-(p-Methoxyphenyl)-3-azirincarbonsäureäthylester (39d)

Ausb.: 58 %, blaßgelbes Öl vom Sdp. 130 - 134 °C/10⁻³ Torr.

IR (Film): 2980 (CH), 1765 (CN), 1725 (CO), 1605 (Arom. Ring).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.79 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.40 (s, CH), 6.22 (s, CH₃), 5.90 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 5.08 (d, J = 8.5 Hz, C₆H₂), 4.33 (d, J = 8.5 Hz, C₆H₂).

C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ (219.2)	Ber.	C 65.74	H 5.97	N 6.39
(Sch 2)	Gef.	C 66.03	H 6.52	N 6.19

6. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester (40)

a. Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 65 g (1 mol) Natriumazid in 500 ml Wasser wurden 300 ml Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt und anschließend unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 65 ml konz. Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten zugetropft. Nach weiterem, halbstündigem Rühren bei 0 °C wurden die beiden Phasen getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.

Ein definierter Teil der Lösung wurde mit einer definierten Menge 0.1 N Natriumhydroxidlösung gut durchgeschüttelt und der Überschuß mit 0.1 N Salzsäure zurücktitriert. Die organische Lösung enthielt demnach 36.5 mg Stickstoffwasserstoffsäure pro ml. Sie wurde bis zur weiteren Verwendung gut verschlossen bei 0 °C aufbewahrt.

0.07 mol der 2-Aryl-3-azirincarbonsäureäthylester 39a - 39e

wurden jeweils in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren 160 ml der Stickstoffwasserstoffsäurelösung innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Dann ließ man jeweils so lange bei 0 °C rühren, bis im NMR-Spektrum der Reaktionslösung (das alle 2 h aufgenommen wurde) das Azirinringprotonensignal nicht mehr zu sehen war. Dies war bei 39a nach 24 h, bei 39b nach 50 h und bei 39c nach 84 h der Fall; 39d reagierte auch nach Zusatz der fünffachen Menge an Stickstoffwasserstoffsäurelösung nach 240 h nicht nachweisbar. Dann wurde das Solvens bei +20 °C abrotiert und das erstarrende Rohöl bei tiefer Temperatur (Trockeneis) umkristallisiert.

b. 2-Azido-2-[m-(Trifluormethyl)-phenyl]-3-aziridincarbon-säureäthylester (40a)

Ausb.: 68 %, farblose Nadeln vom Schmp. 62 - 63 °C (aus Pentan/Äther = 2:1 bei -78 °C).

IR (KBr): 3250 (NH), 3060 (CH), 2120 (N₃), 1725 (CO), 1620 (Arom. Ring), 703 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.98 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.47 (d, J = 9.0 Hz, NH), 6.80 (d, J = 9.0 Hz, CH), 6.02 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 2.63 - 2.22 (m, C₆H₄); beim Durchschütteln mit D₂O verschwindet das Dublett bei τ = 7.47 und das Signal bei τ = 6.80 wird zum Singulett.

MS (70 eV): m/e = 257 (M⁺ - HN₃).

C ₁₂ H ₁₁ F ₃ N ₄ O ₂ (300.2)	Ber.	C 48.01	H 3.69	N 18.66
(MS 54)	Gef.	C 48.45	H 3.77	N 18.88

c. 2-Azido-2-(p-chlorphenyl)-3-aziridincarbonsäureäthylester (40b)

Ausb.: 60 %, farblose Nadeln vom Schmp. 26 - 27 °C (aus Pentan/Äther = 2:1 bei -78 °C).

IR (KBr): 3300 (NH), 2990 (CH), 2100 (N₃), 1725 (CO), 1600 cm⁻¹ (Arom. Ring).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.95 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.58 (d, J = 9.0 Hz, NH), 6.90 (d, J = 9.0 Hz, CH), 6.04 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 2.75 (s, C₆H₄); beim Durchschütteln mit D₂O verschwindet das Dublett bei τ = 7.58 und das Signal bei τ = 6.90 wird zum Singulett.

¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, TMS-Standard; in Klammern die Aufspaltung der Signale im teilentkoppelten Spektrum):

δ (ppm) = 13.97 (q, CH₃), 42.31 (d, Aziridin-CH), 61.94 (t, CH₂), 62.91 (s, Aziridin-C), 128.94 (d, o-C₆H₅), 129.07 (d, m-C₆H₅), 129.79 (d, p-C₆H₅), 135.50 (s, C₆H₅), 167.48 (s, CO).

MS (70 eV): m/e = 226 (M⁺[³⁷Cl] - N₃), 225 (M⁺[³⁷Cl] - HN₃), 224 (M⁺[³⁵Cl] - N₃), 223 (M⁺[³⁵Cl] - HN₃).

Molekulargewicht (osmometrisch in Benzol): Ber. 266.7 Gef. 265.5

C ₁₁ H ₁₁ ClN ₄ O ₂ (266.7)	Ber.	C 49.54	H 4.16	N 21.01
(MS 23/II)	Gef.	C 49.03	H 4.06	N 20.63

d. 2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäureäthylester (40c)

Ausb.: 75 %, farblose Kristalle vom Schmp. 49 - 50 °C (aus Pentan bei -78 °C).

IR (KBr): 3270 (NH), 2980 (CH), 2100 (N₃), 1735 (CO), 1600 (Arom. Ring), 695 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.97$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 7.63 (d, $J = 9.0$ Hz, NH), 6.96 (d, $J = 9.0$ Hz, CH), 6.03 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 2.63 (s, C_6H_5); beim Durchschütteln mit D_2O verschwindet das Dublett bei $\tau = 7.63$ und das Signal bei $\tau = 6.96$ wird zum Singulett.

Die $^{13}\text{C-H}$ -Kopplung des Aziridinprotons zum Aziridinkohlenstoff beträgt 182 Hz (gemessen am N-deutერიerten Aziridin 40c zu beiden Seiten des Signals bei $\tau = 6.96$ mit verschiedenen Spinner-geschwindigkeiten).

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3 , TMS-Standard; in Klammern die Aufspaltung der Signale im teilentkoppelten Spektrum).

δ (ppm) = 13.91 (q, CH_3), 42.37 (d, Aziridin-CH), 61.74 (t, CH_2), 62.72 (s, Aziridin-C), 127.71 (d, o- C_6H_5), 128.68 (d, m- C_6H_5), 129.52 (d, p- C_6H_5), 133.10 (s, C_6H_5), 167.61 (s, CO).

MS (70°eV): $m/e = 190$ ($\text{M}^+ - \text{N}_3$).

Molekulargewicht (osmometrisch in Benzol): Ber. 232.2 Gef. 234.0

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2)	Ber.	C 56.89	H 5.21	N 24.13
(M 136)	Gef.	C 57.26	H 5.32	N 24.12

7. 2-Phenylaziridin und 2,3-Diphenylaziridin

Beide Verbindungen waren bekannt und wurden nach Literaturangaben bereitet (Lit. 106 und 35).

8. Umsetzung von 2-Phenylazirin und 2,3-Diphenylazirin mit Stickstoffwasserstoffsäure

a. 2-Phenylazirin

Eine Lösung von 2-Phenylazirin in Tetrachlorkohlenstoff reagierte bei den unter 6. a. angegebenen Bedingungen mit Stickstoffwasserstoffsäurelösung auch nach 20 Tagen bei 0 °C nicht zum erwarteten 2-Azido-2-phenylaziridin. Neben ca. 80 % Ausgangsmaterial wurde nur ein klebriges Harz isoliert, das nicht weiter analysiert werden konnte.

b. 2,3-Diphenylazirin

Die Zugabe einer äquimolaren Menge der unter 6. a. beschriebenen Stickstoffwasserstoffsäurelösung in fünf gleichen Portionen innerhalb von fünf Tagen zu einer Lösung des 2,3-Diphenylazirins in Tetrachlorkohlenstoff, führte bei 0 °C nach insgesamt 12 Tagen Reaktionszeit zum 2-Azido-2,3-diphenylaziridin (41), das nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0 °C/10⁻³ Torr in nahezu quantitativer Ausbeute als dunkelgelbes Öl erhalten wurde. Der Reaktionsablauf wurde wieder durch NMR-Spektren verfolgt.

IR (Benzol): 3310 (NH), 2920 (CH), 2100 (N₃), 1600 (Arom. Ring), 750 und 720 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.25 (d, NH), 6.55 (d, CH), 3.10 - 2.55 (m, C²-C₆H₅), 3.03 (s, C³-C₆H₅); beim Durchschütteln mit D₂O verschwindet das Dublett bei τ = 8.25 und das Signal bei τ = 6.55 wird zum Singulett.

MS (70 eV): $m/e = 194 (M^+ - N_3)$, $193 (M^+ - HN_3)$.

Molekulargewicht (osmometrisch in Benzol): Ber. 236.3 Gef. 233.0

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71

(M 164 AA) Gef. C 71.27 H 5.30 N 23.72

Arbeitete man mit einem Überschuß an Stickstoffwasserstoffsäure so wurde laut NMR-Kontrolle der Aziridinring in einer langsamen Folgereaktion geöffnet und es entstand entweder das 1-Amino-1,2-diazido-1,2-diphenyläthan (42a) oder das 2-Amino-1,1-diazido-1,2-diphenyläthan (42b), das nach Abzug des Lösungsmittels als kristalline Substanz erhalten wurde, deren endgültige Struktursicherung aber noch aussteht.

Ausb.: 85 %, farblose Nadeln vom Schmp. $91^\circ C$ (aus Äther).

IR (KBr): 3400 und 3350 (NH_2), 3040 (CH), 2130 (N_3), 1600

(Arom. Ring), 708 und 696 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 8.32$ (s, NH_2), 5.70 (s, CH), 3.15 - 2.65

(m, zwei C_6H_5).

Molekulargewicht (osmometrisch in Aceton): Ber. 279.3 Gef. 289.0

$C_{14}H_{13}N_7$ (279.3) Ber. C 60.20 H 4.69 N 35.10

(M 164 DA) Gef. C 59.84 H 4.78 N 35.21

B. Konstitutionsbeweis für 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbon-säureäthylester

Von einer eiskalten Lösung A von 40c (Konzentration: 0.04823 mol/l) in Pyridin wurde alle 3 Minuten ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Küvette wurde dabei im Strahlengang belassen, wobei sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das erste

Spektrum zeigte nur die scharfe Azidbande der Ausgangsverbindung bei 2100 cm^{-1} und die Carbonylbande der Estergruppe bei 1730 cm^{-1} . Nach 3 Minuten enthielt die Azidbande bereits eine deutliche Schulter bei 2120 cm^{-1} , während die Carbonylbande bei 1765 cm^{-1} eine schwache Schulter aufwies. Nach 9 Minuten sah man deutlich die zweite Azidbande sowie eine Azirin-CN-Bande bei 1765 cm^{-1} . Nach 12 Minuten waren beide Azidbanden gleich groß und die Azirin-CN-Bande erschien maximal. Keine der Banden veränderte sich mehr. Der Beweis, daß es sich bei der neu entstandenen Bande bei 2100 cm^{-1} tatsächlich um die Pyridiniumazidbande handelte, wurde wie folgt erbracht:

Aus Pyridin, Natriumazid und Schwefelsäure wurde eine Lösung B von Pyridiniumazid in Pyridin (Konzentration: 0.05 mol/l) dargestellt. Ein IR-Spektrum dieser Lösung zeigte die Azidbande des Salzes genau bei 2120 cm^{-1} . 3 Tropfen dieser Lösung B, zugesetzt zur Lösung A vergrößerten die Bande bei 2120 cm^{-1} deutlich, während bei Zusatz von 10 Tropfen die Pyridiniumazidbande bei 2120 cm^{-1} bereits so groß wurde, daß die Azidbande von 40c bei 2100 cm^{-1} nur noch als Schulter zu erkennen war.

Das Gleichgewicht ließ sich aber auch von der anderen Seite her einstellen. Dazu wurden der Lösung B 20 Tropfen einer Lösung von 39c in Pyridin (Konzentration: 0.05 mol/l) zugesetzt und sofort ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses enthielt nur die Pyridiniumazidbande bei 2120 cm^{-1} sowie die Azirin-CN-Bande von 39c bei 1765 cm^{-1} . Nach 20 Minuten zeigte die Azidbande bereits eine deutliche Schulter bei 2100 cm^{-1} , während die Azirin-CN-

Bande kleiner geworden war. Nach 30 Minuten waren beide Azidbanden wieder gleich groß und die Azirin-CN-Bande hatte ein Minimum erreicht. Keine dieser Banden veränderte sich mehr.

Dieselbe Gleichgewichtseinstellung konnte auch im NMR beobachtet werden. Hier fand man im Spektrum von 40c mit Pyridin als Solvens neben den Signalen des Aziridinazids auch das charakteristische Azirinringproton von 39c.

C. Thermolyse der 2-Azidoaziridine

1. 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester

a. Allgemeine Vorschrift

20 mmol der 2-Azido-2-aryl-3-aziridincarbonsäureäthylester 40a - 40c wurden jeweils in 100 ml Benzol gelöst, die Lösung zu gleichen Teilen in fünf starkwandige 25 ml-Ampullen eingeschmolzen und 12 h in einem Bad von 80 °C gehalten. Nach Abzug des Lösungsmittels zeigten IR- und NMR-Spektrum, daß alles Ausgangsprodukt verschwunden und jeweils ein Gemisch aus den Arylnitrilen (43), den 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-essigsäureäthylestern (44) sowie dem polymeren Imin des Glyoxylsäureäthylesters (45) entstanden war. Dieses Gemisch wurde in 10 ml Äther aufgenommen und durch PSC getrennt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Cyclohexan und Äther im Verhältnis 1:1. Man erhielt 2 Zonen, von denen die schneller wandernde stets die Verbindungen (43), die andere die Substanzen (44) enthielt. Beide wurden getrennt mit Methanol eluiert und die Produkte nach Abziehen des Lösungsmittels

entweder durch Destillation oder durch Kristallisation gereinigt.

b. m-(Trifluormethyl)-benzonitril (43a)

Ausb.: 52 %, farbloses Öl vom Sdp. 78 °C/15 Torr, das in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 23 °C erstarrt.

IR (KBr): 2080 (CH), 2250 (CN), 1438, 1337, 806, 733 und 693 cm^{-1} .

1-[5-m-(Trifluormethyl)-phenyl-tetrazolyl]-essigsäure-
äthylester (44a)

Ausb.: 44 %, farbloses Öl vom Sdp. 150 °C/10⁻³ Torr, das in der Vorlage erstarrt.

IR (KBr): 2950 (CH), 1740 (CO), 1610 (Arom. Ring), 704 und 698 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl_3): τ = 8.93 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.82 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.68 (s, CH_2), 2.50 - 1.94 (m, C_6H_4).

MS (70 eV): m/e = 300 (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ (300.2)	Ber.	C 48.01	H 3.69	N 18.66
(MS 56)	Gef.	C 48.07	H 3.81	N 18.85

c. p-Chlorbenzonitril (43b)

Ausb.: 56 %, farblose Nadeln vom Schmp. 89 - 91 °C (aus Äther).

IR (KBr): 3060 (CH), 2220 (CN), 1600 (Arom. Ring), 1485, 1398, 1090, 1018, 860 und 780 cm^{-1} .

1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (44b)

Ausb.: 41 %, hellgelbes Öl vom Sdp. 200 °C/10⁻³ Torr, das in

der Vorlage zu gelben Kristallen vom Schmp. 48 - 49 °C erstarrt.

IR (KBr): 3050 (CH), 1750 (CO), 1600 cm^{-1} (Arom. Ring).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.78 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.82 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.79 (s, CH_2), 2.61 (d, J = 9.0 Hz, $\text{o-C}_6\text{H}_2$), 2.43 (d, J = 9.0 Hz, $\text{m-C}_6\text{H}_2$).

MS (70 eV): m/e = 266 (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (266.7)	Ber.	C 49.54	H 4.16	N 21.01
(MS 25)	Gef.	C 49.74	H 4.11	N 21.10

d. Benzonitril (43c)

Ausb.: 54 %, farbloses Öl vom Sdp. 101 - 103 °C/12 Torr.

IR (Film): 3020 (CH), 2220 (CN), 1600 (Arom. Ring), 1490, 1445, 758 und 687 cm^{-1} .

1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (44c)

Ausb.: 40 %, farbloses Öl vom Sdp. 160 - 165 °C/10 $^{-3}$ Torr.

IR (Film): 2967 (CH), 1739 (CO), 1470, 1456, 1218, 1020, 780, 736 und 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 8.78 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.76 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.73 (s, CH_2), 2.68 - 2.20 (m, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e = 232 (100 %, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2)	Ber.	C 56.89	H 5.21	N 24.13
(M 130)	Gef.	C 57.13	H 5.53	N 24.42

2. 2-Azido-2,3-diphenylaziridin (41)

Auch hier wurden wieder 20 mmol von 41 wie unter 1. a. beschrie-

ben thermolysiert. IR- und NMR-Spektren des Rohproduktes ergaben, daß alles Ausgangsmaterial verschwunden war und daß wieder Benzonitril und ein offenkettiges Azid entstanden sein mußten. Das Benzonitril konnte leicht abdestilliert werden; das andere Produkt, ein honiggelbes, klebriges Öl, konnte jedoch weder durch Destillation noch durch Kristallisation gereinigt werden. Auch die PSC versagte hier. Im IR fand man eine kräftige Azidschwingung bei 2100 cm^{-1} , das NMR zeigte ausschließlich Signale im Bereich von $\tau = 3.33 - 3.13$. Während positive Anzeichen für das Vorliegen von 1-Benzyl-5-phenyltetrazol nicht gefunden wurden, lieferte die Umsetzung des Rohöls mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (nach Shriner und Fuson, Lit. 112) einen kräftigen Niederschlag, der nach Absaugen und Kristallisation aus Äthanol durch Mischschmelzpunkt (237°C) und Vergleich des IR-Spektrums mit dem von unabhängig bereitetem Material als Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon identifiziert werden konnte.

D. Struktursicherung der Produkte

1. Arylnitrile (43)

Die Struktur der Arylnitrile 43a, 43b und 43c wurde in jedem Fall durch Vergleich der IR-Spektren mit denen von unabhängig synthetisiertem Material zweifelsfrei bestätigt. Während Benzonitril und p-Chlorbenzonitril käuflich erworben wurden, erhielt man das m-(Trifluormethyl)-benzonitril 43a durch Behandlung von m-(Trifluormethyl)-benzoylfluorid mit Ammoniak und anschließende Wasserabspaltung mit Diphosphorpentoxid.

2. 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (44)

Hier wurde die Struktur durch unabhängige Synthese von 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester 44c stellvertretend für alle drei Verbindungen sichergestellt.

Zu einer Lösung von 14.6 g (0.1 mol) 5-Phenyltetrazol (dargestellt nach Literaturvorschrift, Lit. 157) in 300 ml absolutem Äthanol gab man eine Lösung von 6.8 g (0.1 mol) frisch bereitetem Natriumäthylat in 50 ml absolutem Äthanol. Die Mischung wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt und innerhalb 10 Minuten tropfte man 12.3 g (0.1 mol) Chloressigsäureäthylester zu. Dann wurde 12 h Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit gleichen Teilen Wasser und Äther versetzt und nach kräftigem Schütteln beide Phasen getrennt. Nach Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Abzug des Lösungsmittels verblieb laut NMR-Spektrum ein halbfestes Isomerengemisch von 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (46a) und 2-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (46b) im Verhältnis 1:4. Die Gesamtausbeute betrug 12.1 g (53 %).

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Pentan = 2:1 konnte 46b als Reinsubstanz neben einem 1:1-Gemisch von 46a und 46b isoliert werden.

2-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (46b)

Farblose Nadeln vom Schmp. 81 - 82 °C (aus Pentan/Äther = 1:2).
IR (KBr): 3000 (CH), 1745 (CO), 1610 (Arom. Ring), 730 und

695 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.76 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.75 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.60 (s, CH_2), 2.68 - 2.38 (m, m- und p- C_6H_5), 1.94 - 1.67 (m, o- C_6H_5).

MS (70 eV): m/e = 232 (38 %, M^+), 204 (16 %, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 131 (100 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.13

(M 144) Gef. C 57.16 H 5.32 N 24.09

Das verbleibende Isomerengemisch wurde durch zweimalige PSC mit Äther/Cyclohexan = 1:1 als Laufmittel und Äthanol als Eluierungsmittel aufgetrennt. Dabei lief 46b entschieden schneller (geringeres Dipolmoment) als 46a, welches als Öl erhalten und zur Reinigung nochmals im Hochvakuum destilliert wurde.

1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-essigsäureäthylester (46a)

Farbloses Öl vom Sdp. 160 - 165 $^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

IR (Film): 2967 (CH), 1739 (CO), 1470, 1456, 1218, 1020, 780, 736 und 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.82 (t, J = 7.0 Hz, CH_3), 5.78 (q, J = 7.0 Hz, CH_2), 4.75 (s, CH_2), 2.63 - 2.15 (m, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e = 232 (100 %, M^+).

3. 1-Methyl-5-phenyltetrazol und 2-Methyl-5-phenyltetrazol

Beide Verbindungen waren bekannt und wurden nach Literaturvorschrift bereitet (Lit. 109). Die massenspektrometrische Untersuchung erbrachte folgendes Ergebnis:

1-Methyl-5-phenyltetrazol:

MS (70 eV): $m/e = 160$ (100 %, M^+), 132 (3 %, $M^+ - N_2$).

2-Methyl-5-phenyltetrazol:

MS (70 eV): $m/e = 160$ (22 %, M^+), 132 (100 %, $M^+ - N_2$).

E. Mechanistische Untersuchungen zur Thermolyse der
2-Azidoaziridine

1. Quantitative Produktbestimmung

a. Zur Meßmethode

Der Benzonitrilgehalt der thermolysierten benzolischen Lösungen der Aziridinazide 40 wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestimmt. Als Meßbande diente in allen Fällen die Nitrilbande bei 2230 cm^{-1} . Zunächst wurde für jedes der drei Benzonitrile eine Eichkurve für die verwendete Fixküvette in Benzol angefertigt. Dazu wurden Proben bekannter Konzentrationen vermessen und jeweils $\log I_0/I$ (I = Durchlässigkeit an der Bandenspitze, I_0 = Durchlässigkeit am Bandenrücken) gegen die Konzentration in mg/ml graphisch aufgetragen. Hierbei zeigte sich, daß das Lambert-Beer'sche-Gesetz erfüllt war, d.h. $\log I_0/I = E = \epsilon \cdot c \cdot d$. Das Diagramm $\log I_0/I$ gegen C ergab in jedem Fall eine Gerade. Dann wurde die Extinktion ($\log I_0/I$) der thermolysierten Lösungen ermittelt und mit Hilfe der jeweiligen Eichkurve der Gehalt des entsprechenden Benzonitrils bestimmt. Die Proben Nr. 1 - 3 konnten direkt vermessen werden, die Proben Nr. 4 - 9 wurden vor der Messung auf das 5-fache mit Benzol verdünnt.

Der Tetrazolgehalt wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt und zwar durch Integration des Singulett der Methylenprotonen gegen das Singulett der Methylprotonen von genau eingewogenem Toluol als Standard. Hier konnten die Proben Nr. 4 - 9 direkt vermessen werden, während die Proben Nr. 1 - 3 vorher definiert konzentriert wurden.

b. Deuterierung

Eine Lösung von 40c in 100 ml Benzol (Konzentration: 0.9789 mol/l) wurde 5 Mal mit je 10 ml Deuteriumoxid (D-Gehalt: 99.75 %) kräftig durchgeschüttelt. Dann wurde über frisch geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, die klare, überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und in die Thermolyseampullen eingeschmolzen.

2. Kinetische Untersuchungen

a. Zur Meßmethode

Als Meßmethode diente wieder die IR-Spektroskopie, wobei diesmal die abnehmende Intensität der asymmetrischen Streckschwingung der Azidbande bei ca. 2100 cm^{-1} zeitlich verfolgt wurde. Zur Durchführung der kinetischen Messungen wurde die Ampullen-technik benutzt. 0.5 - 1.0 ml der benzolischen Azidoaziridinlösungen der Konzentration 0.04823 mol/l wurden in kleine Ampullen abgeschmolzen, diese jeweils für definierte Zeiten im Ultrathermostaten bei konstanter Temperatur gehalten, der Inhalt der dann durch Eiswasser abgeschreckten Ampulle in das Innere

einer 0.2 mm Fixküvette gespritzt und die Intensität der Meßbande bei 2100 cm^{-1} bestimmt. So erhielt man für jeden Meßpunkt einen Extinktionswert $\log I_0/I$ (siehe auch 1.) wobei der zur Zeit $t = 0$, also ohne Erhitzen, als Standard gewählt wurde. Die natürlichen Logarithmen der Quotienten aus Standard und jeweiligem Meßwert erbrachten nach graphischer Auftragung gegen die Zeit t die k_1 -Werte der Ringöffnungen. Für jeden einzelnen Meßpunkt wurde die betreffende Azidbande 3 Mal gefahren und der jeweilige Mittelwert für die weiteren Berechnungen zugrunde gelegt. Als Beispiel sei die Auswertung der Kinetik des 2-Azido-2-phenyl-3-aziridincarbonsäureäthylesters 40c näher ausgeführt (siehe Tabelle 33 und Abbildung 25).

b. Zur Berechnung der Aktivierungsparameter

Siehe hierzu VI. G. (Seite 155).

F. Weitere Reaktionen der 2-Azidoaziridine

1. Photolyse

Eine Lösung von 2 g (8.612 mmol) des Aziridinazids 40c in 100 ml Benzol wurde 72 h lang bei 10°C im Pyrexgefäß mit einem Quecksilberdampfhochdruckbrenner bestrahlt, wobei mit einem Azometer die Stickstoffentwicklung gemessen wurde. Man erhielt 194.7 ml Stickstoff (umgerechnet auf Normalbedingungen) entsprechend 8.692 mmol oder 100.9 %. Ein IR-Spektrum der Lösung zeigte die Bande des Benzonitrils bei 2230 cm^{-1} aber keine Azidbande mehr.

Tab. 33 Zeitintervalle Z (in min), Durchlässigkeiten am Bandenrücken (I_o) und an der Bandenspitze (I) (in %), Extinktionswerte $\log I_o/I$ sowie C_a/C_t -Werte und deren natürliche Logarithmen bei der kinetischen Vermessung der Thermolyse von 40c bei 90.0°C in Benzol. Konzentration: 0.04823 mol/l

Z	I_o	I	$\log I_o/I$	C_a/C_t	$\ln C_a/C_t$
0	94.8	30.9	0.4858	1	0
10	95.0	41.0	0.3649	1.3313	0.2862
20	95.0	48.5	0.2923	1.6619	0.5079
30	95.0	53.5	0.2495	1.9471	0.6663
40	95.0	59.2	0.2075	2.3617	0.8594
50	95.2	65.6	0.1617	3.0043	1.1000
60	95.1	70.5	0.1301	3.7341	1.3175
70	95.4	74.2	0.1095	4.4365	1.4899
80	95.1	78.6	0.0829	5.8601	1.7682
90	95.3	81.0	0.0704	6.9006	1.9316
100	95.4	83.6	0.0572	8.4930	2.1392

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Benzonitril bei 0°C im Hochvakuum abdestilliert und in einer Falle ausgefroren.

Ausbeute: 750 mg, entsprechend 85 %. Vom dunkelbraunen Rückstand wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen, das jedoch außer unscharfen Esterbanden keine weiteren Signale enthielt. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

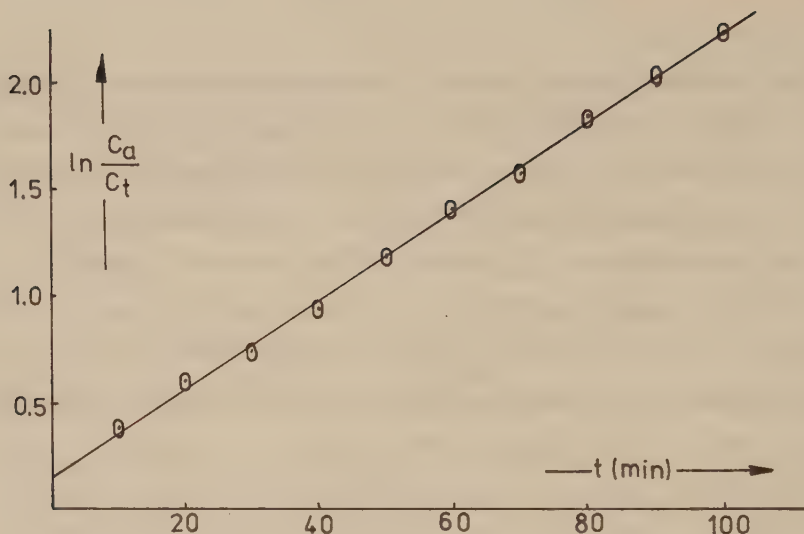


Abb. 26 Diagramm $\ln C_a/C_t$ gegen t für die Thermolyse von 40c bei 90.0 °C in Benzol

2. Benzoylierung

4.6 g (20 mmol) von 40c wurden in 10 ml Äther gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde wurde unter Rühren eine eiskalte Lösung von 4.6 g (20 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 100 ml Äther zugetropft und anschließend noch 2.2 g (22 mmol) Triäthylamin zugefügt. Nach fünf Minuten wurde das Gemisch dreimal mit je 100 ml Eiswasser ausgeschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Es verblieb eine intensiv gelbe Kristallmasse.

Ausb: 5.2 g (68 %), intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 167 °C (aus Essigsäureäthylester).

IR (KBr): 3080 (CH), 1705 (CO), 1625 (Arom. Ring), 1540 (NO₂),

765 und 730 cm^{-1} (Aromat-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.67$ (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, CH_3), 5.67 (q, $J = 7.0\text{ Hz}$, CH_2), $2.63 - 2.37$ (m, m- und p- C_6H_5), $2.07 - 1.77$ (m, o- C_6H_5), 1.10 (s, C_6H_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7$ (383.3)	Ber.	C 56.37	H 3.46	N 10.96
(M 244)	Gef.	C 55.82	H 3.89	N 10.88

3. Methylierung

325 mg (2.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in einem 250 ml 2-Halskolben in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C gerührt. Ein Azometer wurde aufgesetzt und eine Lösung von 500 mg (2.16 mmol) von 40c in 3 ml Methylenchlorid durch eine gasdichte Membran eingespritzt. Die Reaktion war bereits nach 5 Minuten beendet (keine Gasentwicklung mehr). Man fand 47.1 ml Stickstoff (umgerechnet auf Normalbedingungen), entsprechend 2.103 mmol oder 98 %. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand in einer definierten Menge Benzol aufgenommen. Mit Hilfe einer Eichkurve wurde dann im IR der Gehalt an Benzonitril zu 69 % bestimmt.

G. N-Halogenazidoaziridine

1. Synthese der 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-halogenessigsäure-
äthylester

a. Allgemeine Vorschrift

5 mmol der Azidoaziridine 40 wurden jeweils in 10 ml Tetra-
chlorkohlenstoff gelöst, auf 0 °C abgekühlt, 6 mmol tert.
Butylhypochlorit (Lit. 158) bzw. tert. Butylhypobromit (Lit.159)
zugegeben und 12 h bei 0 °C gerührt. Nach Abzug des Lösungs-
mittels im Hochvakuum wurde der feste Rückstand umkristalli-
siert.

b. 1-[5-m-(Trifluormethyl)-phenyl-tetrazolyl]-chloroessig-
säureäthylester (65aCl)

Hier erhielt man nach Abziehen des Solvens ein farbloses Öl,
das völlig rein war. Ausb.: 97 %.

IR (Film): 3060 (CH), 1770 (CO), 1605 (Arom. Ring), 700 cm⁻¹
(Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.80 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.78 (q, J = 7.0
Hz, CH₂), 3.05 (s, CH), 2.48 - 1.83 (m, C₆H₄).

MS (70 eV): m/e = 334 (32 %, M⁺), 306 (4 %, M⁺ - N₂), 171 (100 %).

C ₁₂ H ₁₀ ClF ₃ N ₄ O ₂ (334.7)	Ber.	C 43.06	H 3.01	N 16.74
(MS 59)	Gef.	C 43.25	H 3.22	N 16.55

c. 1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-chloroessigsäureäthylester
(65bCl)

Ausb.: 80 %, farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 88 - 89 °C
(aus Äther/Pentan = 1:1).

IR (KBr): 3040 (CH), 1770 (CO), 1590 (Arom. Ring), 750 und
735 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.78 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.76 (q, J = 7.0
Hz, CH₂), 3.09 (s, CH), 2.53 (d, J = 8.5 Hz, o-C₆H₂), 2.31 (d,
J = 8.5 Hz, m-C₆H₂).

MS (70 eV): m/e = 302 (43 %, M⁺[³⁷Cl]), 300 (61 %, M⁺[³⁵Cl]),
199 (100 %).

C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ (301.1)	Ber.	C 43.87	H 3.25	N 18.61
(MS 39)	Gef.	C 43.73	H 3.32	N 18.37

d. 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-chloroessigsäureäthylester (65cCl)

Ausb.: 99 %, farblose Nadeln vom Schmp. 100 - 102 °C (aus
Äther).

IR (KBr): 2960 (CH), 1750 (CO), 1600 (Arom. Ring), 728 und
693 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.77 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.73 (q,
J = 7.0 Hz, CH₂), 3.15 (s, CH), 2.58 - 2.03 (m, C₆H₅).

MS (70 eV): m/e = 266 (61 %, M⁺), 77 (100 %).

C ₁₁ H ₁₁ ClN ₄ O ₂ (266.7)	Ber.	C 49.54	H 4.15	N 21.00
(M 151)	Gef.	C 49.67	H 4.09	N 20.93

e. 1-(5-p-Chlorphenyl-tetrazolyl)-bromessigsäureäthylester (65bBr)

Ausb.: 87 %, farblose Nadeln vom Schmp. 87 - 88 °C (aus Äther).

IR (KBr): 2980 (CH), 1755 (CO), 1600 (Arom. Ring).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.70 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 2.93 (s, CH), 2.57 - 2.09 (m, C₆H₄).

MS (70 eV): m/e = 346 (50 %, M⁺[³⁷Cl, ⁸¹Br]), 344 (45 %, M⁺[³⁵Cl, ⁷⁹Br]), 137 (100 %).

C ₁₁ H ₁₀ BrClN ₄ O ₂ (345.6)	Ber.	C 38.23	H 2.92	N 16.21
(M 284)	Gef.	C 38.71	H 2.91	N 16.05

f. 1-(5-Phenyl-tetrazolyl)-bromessigsäureäthylester (65cBr)

Ausb.: 86 %, farblose Würfel vom Schmp. 89 - 90 °C (aus Äther).

IR (KBr): 3000 (CH), 1750 (CO), 1600 (Arom. Ring), 735 und 695 cm⁻¹ (Aromat-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.78 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.72 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 3.03 (s, CH), 2.65 - 2.03 (m, C₆H₅).

MS (70 eV): m/e = 312 (33 %, M⁺[⁸¹Br]), 310 (33 %, M⁺[⁷⁹Br]), 103 (100 %).

C ₁₁ H ₁₁ BrN ₄ O ₂ (311.1)	Ber.	C 42.46	H 3.56	N 18.07
(M 283)	Gef.	C 42.66	H 3.60	N 17.58

2. Darstellung der N-Halogen-2-azido-2-aryl-3-aziridincarbon-säureäthylester (66X) bei tiefer Temperatur und Meßmethode der Kinetik

Zu 0.5 mmol des jeweiligen Azidoaziridins 40 wurden im NMR-Rohr

0.3 ml CD_2Cl_2 gegeben. Die Lösung wurde mit 0.10 μl CH_2Cl_2 (Standard für die Integration) und 0.10 μl TMS versetzt und im NMR-Block auf -60°C abgekühlt. Dann wurden 1.0 mmol tert. Butylhypochlorit bzw. tert. Butylhypobromit von -78°C zugegeben und einmal kräftig durchgeschüttelt.

Ein bei -60°C aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen von tert. Butanol bzw. überschüssigem tert. Butylhypohalogenit ausschließlich Banden der N-Halogenazidoaziridine. Das Singulett des Aziridinringprotons wurde nun gegen das Singulett der beiden CH_2Cl_2 Protonen integriert. Nach Erwärmen der Probe für bestimmte Zeit auf eine definierte Temperatur (z.B. -37.2°C) im Ultrakryostaten wurde wieder auf -60°C abgekühlt, integriert, u.s.w.

Die Auswertung der Kinetiken erfolgte in allen Fällen nach 1.Ordnung wie bereits unter VI. F. ausführlich beschrieben. Die Aktivierungsparameter wurden wie unter VI. G. ausgeführt berechnet.

3. Weitere mechanistische Untersuchungen

a. Halogenaustausch der Tetrazole

Eine künstliche Mischung von jeweils 98 % ($\underline{65\text{bCl}} = \underline{\text{A-Cl}}$) und ($\underline{65\text{cBr}} = \underline{\text{B-Br}}$) sowie je 2 % ($\underline{65\text{bBr}} = \underline{\text{A-Br}}$) und ($\underline{65\text{cCl}} = \underline{\text{B-Cl}}$) in Deuteriochloroform zeigte auch nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur keine Veränderungen in den Intensitäten der Methinprotonensignale, d.h. es wurde unter diesen Bedingungen

kein Halogen ausgetauscht. Diese Signale erschienen in Deuterochloroform bei folgenden τ -Werten:

A-Cl: 3.05, B-Br: 2.99, A-Br: 2.95, B-Cl: 3.08

b. Durchführung des Kreuzungsexperimentes

In einem NMR-Rohr wurden 133.3 mg (0.5 mmol) des Azidoaziridins 40b in 0.15 ml CD_2Cl_2 gelöst. In einem weiteren Röhrchen wurden 54.3 mg (0.5 mmol) tert. Butylhypochlorit ebenfalls in 0.15 ml CD_2Cl_2 gelöst. Beide Lösungen wurden auf -60°C abgekühlt und rasch bei dieser Temperatur vereinigt. Dabei bildete sich spontan und quantitativ das N-Chlorazidoaziridin (XCl). In derselben Weise wurde die Lösung von 116.1 mg (0.5 mmol) des Azidoaziridins 40c in 0.15 ml CD_2Cl_2 mit einer Lösung von 76.5 mg (0.5 mmol) tert. Butylhypobromit in 0.15 ml CD_2Cl_2 bei -60°C vereinigt. Das lieferte das N-Bromazidoaziridin (YBr). Nun wurden die beiden Lösungen der N-Halogenazidoaziridine bei -60°C vereinigt und bei dieser Temperatur ein NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses enthielt ausschließlich die Signale der beiden N-Halogenazidoaziridine XCl und YBr. Auch nach mehrstündigem Stehen bei -60°C veränderten sich die Signale nicht.

Nun ließ man die Temperatur im NMR-Rohr auf -37.2°C steigen (Kinetikbedingungen) und beobachtete das Entstehen der Tetrazolsignale.

Bereits nach 1 Minute fand man das Methinproton des Tetrazols B-Br und das des Tetrazols A-Cl im Verhältnis 4:1. Das zeigte, daß die Umlagerung von YBr schneller ablief als die von XCl.

Nach 15 Minuten kam jedoch auch die langsamere Reaktion zum Zuge; das Verhältnis betrug nur noch 2:1. Nach 30 Minuten waren beide Signale fast gleich groß - nach 45 Minuten war die Reaktion beendet. Nun ließ man auf 0 °C kommen und fertigte ein vollständiges NMR-Spektrum an. Dieses enthielt neben den bereits beschriebenen Tetrazolprotonen von B-Br und A-Cl etwas tiefer von B-Br auch das Signal des Tetrazolprotons A-Br und bei etwas höherem Feld als A-Cl auch das Proton des Tetrazols B-Cl. Um mit dem unter 3. a. beschriebenen, künstlichen Gemisch vergleichen zu können, wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur alles Lösungsmittel abgezogen (einschließlich des tert. Butanols) und der feste Rückstand in 0.5 ml Deuteriochloroform aufgenommen. Das von dieser Lösung erhaltene NMR-Spektrum zeigte eindeutig, daß die vier Tetrazole A-Cl, A-Br, B-Cl und B-Br im Verhältnis 49 % : 1 % : 1 % : 49 % entstanden waren. Irgendwelche Anzeichen für das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Umlagerung konnten nicht gefunden werden. Die Methinprotonen der vier Tetrazole besaßen folgende chemische Verschiebungen:

A-Cl: 2.95, A-Br: 2.85, B-Cl: 3.00, B-Br: 2.92

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung wurde durch Zumischen der Tetrazole A-Br und B-Cl erbracht. Dies führte nämlich eindeutig zur Vergrößerung der beiden kleinen Signale bei $\tau = 2.85$ und $\tau = 3.00$.

c. Halogen austausch zwischen dem N-Bromazidoaziridin YBr und Tetraäthylammoniumchlorid

116.1 mg (0.5 mmol) des Azidoaziridins 40c wurden wieder mit 76.5 mg (0.5 mmol) tert. Butylhypobromit in insgesamt 0.3 ml CD_2Cl_2 bei -60°C bromiert. Dann gab man eine, bei -60°C gesättigte Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid in CD_2Cl_2 (0.3 ml) zu und ließ wieder auf -37.2°C kommen. Ein nach 1 Minute aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte, daß zwei Tetrazole entstanden waren, nämlich B-Cl und B-Br und zwar im Verhältnis 2:1, da die Lösung einen hohen Überschuß an Chloridionen aufwies. Nach 4 Minuten betrug das Verhältnis nur noch 3:2, nach 6 Minuten überwog bereits B-Br, da diese Umlagerung schneller abläuft. Nach 30 Minuten war die Reaktion beendet; man erhielt ein Gemisch von B-Br : B-Cl = 2.6 : 1. Es wurde also während der Umlagerung anionisches Halogen ausgetauscht.

Um einen möglichen Halogen austausch zwischen dem Endprodukt B-Br und dem Salz auszuschließen wurde noch folgender Test durchgeführt:

Zu einer Lösung von B-Br in CD_2Cl_2 wurde wieder eine gesättigte Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid zugesetzt (beide vorher auf -40°C abgekühlt) und die Mischung mehrere Stunden bei -37.2°C gehalten. Hierbei fand kein Halogen austausch statt, wie ein NMR-Spektrum bewies.

ZUSAMMENFASSUNG

1. In der N-Acylaziridin-N-Acylallylamin-Umlagerung fand man eine Modellreaktion, die es gestattete, an insgesamt sieben in Position 3 verschieden substituierten 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridinen die Ringöffnungsgeschwindigkeiten der Bindung N^1C^2 in Abhängigkeit vom Substituenten an C^3 zu messen.
2. Cis- und trans-3-Cyano-2-methylaziridin 5b und 5c wurden erstmals rein dargestellt und ihre Konfigurationen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig zugeordnet.
3. Bei Einführung eines zur Methylgruppe an C^2 trans-ständigen Phenylrestes in Position 3 konkurrierte die N-Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung erfolgreich mit der "Fanta-Reaktion"; man erhielt Produktgemische.
4. Bei den bezüglich der Zentren C^2 und C^3 cis-disubstituierten Modellen war dem gesuchten elektronischen Effekt ein massiver sterischer Einfluß überlagert; dieser trat bei der zugehörigen trans-Reihe nicht auf, wodurch sie Aussagen über die Wechselwirkung des Walsh-Orbital-Systems des Aziridins mit den p-Orbitalen des Substituenten erlaubte.
5. Wenn auch die Größe des herausgearbeiteten elektronischen Effektes gegenüber den für Cyclopropanringöffnungen bekannten Werten gering erschien, wies er doch in die anfangs postulierte Richtung: Akzeptoren in Position 3 stärkten die Bindung N^1C^2 ,

Donatoren schwächten sie.

6. Eine theoretische Studie, basierend auf ab initio-Rechnungen am 2-Aziridylmethylkation, bestätigten die experimentellen Befunde ausgezeichnet.

7. Nachdem der Mechanismus der N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung nach ausführlichen experimentellen Untersuchungen (Regiospezifität, Lösungsmittelabhängigkeit, Säure- und Basenkatalyse, Stereoselektivität) sowie einer eingehenden Diskussion im Rahmen der (Hetero-) Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung als konzertierte Reaktion mit gleichzeitig erfolgender Bindungsbrechung zwischen N^1 und C^3 und Bindungsbildung zwischen C^3 und O erkannt worden war, konnten auch 2-substituierte 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-phenylaziridine für das Studium des Walsh-Orbital-Effektes am Aziridin herangezogen werden.

8. Auch hier stellten die bezüglich C^2 und C^3 cis-disubstituierten Verbindungen wegen repulsiver van der Waals-Wechselwirkung beim Übergang vom Dreiring zum Fünfring nicht gerade eine optimale Modellreihe dar.

9. Auch die trans-Verbindungen lieferten hier aus sterischen Gründen nur recht magere Ergebnisse.

10. Die für die N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung erhaltenen Daten konnten zwar nicht als Beweis für das Auftreten eines kinetischen Walsh-Orbital-Effektes angesehen werden, sie zeigten jedoch, daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen

Aziridinring und Substituent an C³ nur von bescheidenem Energiebetrag sein konnte.

11. Kann der Aziridinring das leere p-Orbital eines 2-Aziridylnitrens ähnlich gut stabilisieren wie der Cyclopropanring ein Cyclopropylnitren? Diese Frage führte zur Synthese einer völlig neuen Verbindungsklasse, nämlich zu den 2-Azidoaziridinen 44 und 45, die durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an entsprechende Azirine erhalten wurden.

12. Die Thermolyse dieser Azidoaziridine verlief nach dem Schema der wohlbekannten Aziridin-Azomethinylid-Ringöffnung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu einem "1.6-Dipol", der als gemeinsame Zwischenstufe bei der Bildung der Endprodukte Nitril 47 und Tetrazol 48 fungierte.

13. Ein 2-Aziridylnitren als Zwischenstufe des Aziridinazidzerfalls schied mit Sicherheit aus. Dies wurde durch umfangreiche mechanistische Untersuchungen (Quantitative Produktbestimmung, Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffekt auf die Produktbildung, Säurekatalyse, Messung der Ringöffnungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, u.s.w.) sichergestellt.

14. Die Struktur der Tetrazole 48 wurde durch unabhängige Synthese bewiesen.

15. Die aus den Kinetikdaten errechnete Aktivierungsenergie von 27.6 kcal/mol für die conrotatorische Öffnung C²C³ des Aziridinringes stimmt bemerkenswert gut mit den Werten überein, die kürzlich von Huisgen und Mitarbeitern für diese Reaktion

angegeben wurden.

16. Je stärker elektronenanziehend der Arylrest an C², umso leichter erfolgte die Ringöffnung der 2-Azidoaziridine.

17. Die Photolyse der Azidoaziridine führte unter quantitativer Stickstoffabspaltung zu Arylcyaniden, die Benzoylierung am Stickstoff lieferte ein Oxazol als Endprodukt.

18. Aus rein synthetischen Aspekten wurden die Azidoaziridine 44 am Ringstickstoff halogeniert, was zu äußerst instabilen, nur bei -60 °C im NMR sichtbaren Verbindungen führte.

19. Die N-Halogenazidoaziridine lagerten bereits bei -40 °C zu 1-(5-Aryl-tetrazolyl)-halogenessigsäureäthylestern um, was eine um ca. 11 kcal/mol geringere Aktivierungsenergie gegenüber den entsprechenden NH-Verbindungen bedeutete und einen völlig anderen Reaktionsmechanismus implizierte, der durch ein Kreuzungsexperiment als intermolekular ablaufende Halogenwanderung mit kationischer Aziridinringöffnung erkannt wurde.

20. Die Azidoaziridine gestatteten nur in sehr geringem Maße Beiträge zum Verständnis des Walsh-Orbital-Effektes am Aziridinsystem zu leisten, bereicherten durch ihre überraschenden Reaktionen aber durchaus das Repertoire der Äthyleniminringöffnungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 A. Freund, Monatsh. Chem. 3, 626 (1882).
- 2 A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 3 R. Hoffmann, Pure Appl. Chem., Suppl. (23. Congress) 2, 233 (1971).
- 4 R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).
- 5 R. Hoffmann und W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
- 6 H. G. Richey Jr., in "Carbonium Ions" (Herausgeber G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1201, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- 7 K. B. Wiberg, B. A. Hess Jr. und A. J. Ashe III, in "Carbonium Ions" (Herausgeber G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1295, Wiley Interscience New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- 8 W. J. Hehre und P. C. Hiberty, J. Am. Chem. Soc. 96, 302 (1974).
- 9 W. J. Hehre, Accounts Chem. Res. 8, 369 (1975).
- 10 R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; und dort zitierte Literatur.

- 11 H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173.
- 12 G. Boche und G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1974, 2449.
- 13 A. G. Anastassiou und R. C. Griffith, Tetrahedron Lett. 1973, 3067.
- 14 S. R. Tanny, J. Grossmann und F. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 94, 6495 (1972).
- 15 G. Szeilmies, U. Siefken und R. Rinck, Angew. Chem. 85, 173 (1973).
- 16 M. Igarashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 369 (1961).
- 17 R. D. Johnson, R. J. Myers und W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 21, 1425 (1953).
- 18 J. D. Cox, Tetrahedron 19, 1175 (1963).
- 19 O. C. Dermer und G. E. Ham, "Ethylenimine and other Aziridines", S. 106, Academic Press New York und London 1969.
- 20 N. H. Cromwell, R. E. Bamburg und J. L. Adelfang, J. Am. Chem. Soc. 82, 4241 (1960).
- 21 V. T. Aleksanyan, M. Y. Lukina, S. V. Zotova und G. V. Loza, Dokl. Akad. Nauk. SSR 171, 95 (1966); C. A. 66, 42115j (1967).
- 22 W. D. Stohrer und R. Hoffmann, Angew. Chem. 84, 820 (1972).

- 23 H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, J. Chem. Phys. 51, 52 (1969).
- 24 D. V. Kashelika und P. E. Fanta, J. Am. Chem. Soc. 82, 4927 (1960).
- 25 D. V. Kashelika und P. E. Fanta, J. Am. Chem. Soc. 82, 4930 (1960).
- 26 P. E. Fanta, J. Org. Chem. 28, 413 (1963).
- 27 P. E. Fanta und M. K. Kathan, J. Heterocycl. Chem. 1, 293 (1964).
- 28 P. E. Fanta und E. N. Walsh, J. Org. Chem. 30, 3574 (1965).
- 29 P. E. Fanta und E. N. Walsh, J. Chem. Eng. Data 11, 115 (1966).
- 30 I. J. Burnstein, P. E. Fanta und B. S. Green, J. Org. Chem. 35, 4084 (1970).
- 31 C. H. Chang und P. E. Fanta, J. Org. Chem. 36, 3907 (1971).
- 32 R. B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", S. 114, Verlag Chemie Weinheim 1970.
- 33 G. Alvernhe und A. Laurent, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3003.
- 34 E. Kyburz, H. Els, S. Majnoni, G. Englert, C. v. Planta, A. Fürst und P. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 49, 359 (1966).

- 35 F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 89, 2077 (1967).
- 36 A. Hassner, G. J. Matthews und F. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 91, 5046 (1969).
- 37 O. C. Dermer und G. E. Ham, "Ethylenimine and other Aziridines", S. 100 und 101, Academic Press New York und London 1969.
- 38 E. M. Kosower und J. A. Skorcz, J. Am. Chem. Soc. 82, 2195 (1960).
- 39 R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan und R. G. Kostyanovskii, Dokl. Akad. Nauk. USSR 175, 586 (1967); C. A. 67, 112133k.
- 40 G. R. Boggs und J. T. Gerig, J. Org. Chem. 34, 1484 (1969).
- 41 R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 94, 6221 (1972); und dort zitierte Literatur.
- 42 T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Lett. 1967, 3581.
- 43 G. Boche, Universität München, noch unveröffentlicht.
- 44 W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).

- 45 W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople, Program No. 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Ind., USA.
- 46 J. A. Pople und D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw Hill, New York 1970.
- 47 R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- 48 S. Gabriel und R. Stelzner, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 2929 (1895).
- 49 H. W. Heine, Angew. Chem. 74, 772 (1962).
- 50 O. C. Dermer und G. E. Ham, "Ethylenimine and other Aziridines", S. 282; und dort zitierte Literatur, Academic Press, New York und London 1969.
- 51 H. C. van der Plas, in "Ring Transformations of Heterocycles", Bd. 1, S. 49, Academic Press, London und New York 1973.
- 52 H. W. Heine und M. S. Kaplan, J. Org. Chem. 32, 3069 (1967).
- 53 A. A. Bothner-Py, in "Advances in Magnetic Resonance", Bd. 1, S. 195, (J. S. Waugh, Herausgeber), Academic Press, New York und London 1965.
- 54 M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963).

- 55 S. Sternhell, Quart. Rev. (London) 23, 236 (1969).
- 56 T. A. Foglia, L. M. Gregory und G. Maerker, J. Org. Chem. 35, 3779 (1970).
- 57 T. A. Foglia und D. Swern, J. Org. Chem. 34, 1680 (1969).
- 58 W. L. Nelson und B. E. Sherwood, J. Org. Chem. 39, 66 (1974).
- 59 S. Osman, C. J. Dooley, T. A. Foglia und L. M. Gregory, Org. Mass Spectra 4, 139 (1970).
- 60 C. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. Bd. 11, S. 1, (1968).
- 61 C. Reichardt, "Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie", (Chemische Taschenbücher, Herausgeber W. Foerst und H. Grünwald), S. 162 und 163, Verlag Chemie Weinheim 1969.
- 62 C. H. Roß, Dissertation universität München 1975, S. 79.
- 63 O. C. Dermer und G. E. Ham, "Ethylenimine and other Aziridines", S. 321 und dort zitierte Literatur, Academic Press, New York und London 1969.
- 64 P. E. Fanta und E. N. Walsh, J. Org. Chem. 31, 59 (1966).
- 65 F. W. Fowler und A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. 90, 2875 (1968).

- 66 A. Hassner, S. S. Burke und J. Cheng-fan I, J. Am. Chem. Soc. 97, 4692 (1975).
- 67 P. Caramella, R. Huisgen und B. Schmolke, J. Am. Chem. Soc. 96, 2997 (1974).
- 68 P. Caramella, R. Huisgen und B. Schmolke, J. Am. Chem. Soc. 96, 2999 (1974).
- 69 C. L. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 69, 3002 (1947).
- 70 R. Grigg und G. Shelton, J. C. S. Chem. Commun. 1971, 1247.
- 71 A. Mishra, S. N. Rice und W. Lwowski, J. Org. Chem. 33, 481 (1968).
- 72 R. S. Atkinson und C. W. Rees, J. C. S. Chem. Commun. 1967, 1232.
- 73 W. v. E. Doering und K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 97, 5512 (1975).
- 74 W. v. E. Doering und E. K. G. Schmidt, Tetrahedron 27, 2005 (1971).
- 75 C. D. Gutsche und D. Redmure, "Advanced Alicyclic Chemistry", Suppl. 1, 1968.
- 76 H. M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- 77 J. Mulzer, Dissertation Universität München 1974.
- 78 J. A. Berson und L. D. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 97, 238 (1975).

- 79 J. A. Berson und J. M. Balquist, J. Am. Chem. Soc. 90,
7343 (1968).
- 80 R. B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der
Orbitalsymmetrie", S. 65 - 73, 118 und 119 sowie 122,
Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 81 W. v. E. Doering und K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 96,
1168 (1974).
- 82 S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", J. Wiley and Sons,
New York, London, Sydney 1968.
- 83 J. A. Kerr, Chem. Rev. 66, 465 (1968).
- 84 C. C. Constain und J. M. Dowling, J. Chem. Phys. 32,
158 (1960).
- 85 J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970).
- 86 A. Rank, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. 82,
453 (1970).
- 87 F. A. L. Anet und J. M. Osyany, J. Am. Chem. Soc. 89,
352 (1967).
- 88 H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. 83,
4549 (1961).
- 89 H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. 83,
2016 (1961).

- 90 W. C. Danen und R. W. Gellert, J. Am. Chem. Soc. 94, 6853 (1972); und dort zitierte Literatur.
- 91 W. C. Danen, C. T. West und T. T. Kensler, J. Am. Chem. Soc. 95, 5716 (1973).
- 92 T. Koenig, J. A. Hoobler, C. E. Klopfenstein, G. Hedden, F. Sunderman und B. R. Russell, J. Am. Chem. Soc. 96, 4573 (1974).
- 93 R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 91, 5350 (1969).
- 94 E. Hedaya, R. C. Hinman, V. Schomaker, S. Theodoropoulos und L. M. Kyle, J. Am. Chem. Soc. 89, 4875 (1967).
- 95 S. F. Nelson, in "Free Radicals", Bd. II, S. 527, (J. K. Kochi Herausgeber), J. Wiley and Sons, New York, Sydney, London, Toronto 1973.
- 96 C. Brown und A. J. Lawson, Tetrahedron Lett. 1975, 191.
- 97 W. C. Danen und F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 87, 823 (1975).
- 98 K. Fukui, Accounts Chem. Res. 4, 57 (1971).
- 99 O. Bastiansen und O. Hassell, Tidsskr. Kjemi Bergvesen Met. 6, 71 (1946); C. A. 40, 6059 (1946).
- 100 G. Szeimies, Habilitationsschrift Universität München, 1974; und dort zitierte Literatur.

- 101 M. Junius und G. Szeimies, unveröffentlicht.
- 102 F. W. Fowler, in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Bd. 13, S. 45, (Herausgeber A. R. Katritzky und J. A. Boulton), Academic Press, New York und London 1971.
- 103 T. Nishiwaki, Tetrahedron Lett. 1969, 2049.
- 104 T. Nishiwaki, T. Kitamura und A. Nakano, Tetrahedron 26, 453 (1970).
- 105 J. E. Galle und A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. 94, 3930 (1972).
- 106 A. Hassner und L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4203 (1965).
- 107 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 601, Springer-Verlag, Berlin 1921.
- 108 S. Hayao, C. A. 70, 11702b (1969).
- 109 R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Ber. 94, 2503 (1961).
- 110 R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 359 (1960); und dort zitierte Literatur.
- 111 F. R. Benson, in "Heterocyclic Compounds", (R. C. Elderfield Herausgeber), Bd. 8, S. 1; J. Wiley, New York, London, Sydney 1967.

- 112 R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, in "Systematic Identification of Organic Compounds", S. 253, J. Wiley and Sons, New York und London 1966.
- 113 L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 2. Edition, Mc Graw Hill Book-Company 1970.
- 114 C. H. Roß, Dissertation Universität München S. 97 (1975).
- 115 H. Herrmann, R. Huisgen und H. Mäder, J. Am. Chem. Soc. 93, 1779 (1971).
- 116 R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies und H. Huber, Tetrahedron Lett. 1966, 397.
- 117 J. H. Hall, R. Huisgen, C. H. Roß und W. Scheer, Chem. Commun. 1971, 1187; und dort zitierte Literatur.
- 118 H. Mäder, Dissertation Universität München 1971.
- 119 C. H. Roß, Dissertation Universität München 1975.
- 120 R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
- 121 R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 122 R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963).
- 123 R. Huisgen, R. Grashey und E. Steingruber, Tetrahedron Lett. 1963, 1441.
- 124 H. W. Heine und R. Peavy, Tetrahedron Lett. 1965, 3123.

- 125 A. Padwa und L. Hamilton, Tetrahedron Lett. 1965, 4363.
- 126 H. W. Heine, R. Peavy und A. J. Durbetaki, J. Org. Chem. 31, 3924 (1966).
- 127 A. Padwa und L. Hamilton, J. Heterocycl. Chem. 4, 118 (1967).
- 128 R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 1753 (1967).
- 129 B. Woller und N. H. Cromwell, J. Heterocycl. Chem. 5, 579 (1968).
- 130 W. Scheer, Dissertation Universität München 1968.
- 131 B. Woller und N. H. Cromwell, J. Org. Chem. 35, 888 (1970).
- 132 K. J. Niklas, Dissertation Universität München 1975.
- 133 J. W. Lown, J. P. Moser und R. Westwood, Can. J. Chem. 47, 4335 (1969).
- 134 J. W. Lown und K. Matsumoto, Can. J. Chem. 48, 3399 (1970).
- 135 F. Texier und R. Carrié, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 4119.
- 136 F. Texier und R. Carrié, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2373.
- 137 F. Texier, J. Guemet und M. Merah, C. R. Acad. Sci. Ser. C 1973, 1371.
- 138 W. T. Ford und M. Newcomb, J. Am. Chem. Soc. 95, 6277 (1973).

- 139 M. Newcomb und W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc. 96,
2968 (1974).
- 140 G. Boche, Habilitationsschrift Universität München 1974.
- 141 M. E. C. Biffin, J. Miller und D. B. Paul, in
" The Chemistry of the Azido Group", S. 203, (Herausgeber
Saul Patai), J. Wiley and Sons, London, New York, Sydney,
Toronto 1971.
- 142 H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).
- 143 J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 1 (1892).
- 144 A. Henry, W. G. Finnegan und E. Lieber, J. Am. Chem. Soc.
77, 2264 (1955).
- 145 B. K. Campbell und K. N. Campbell, J. Org. Chem. 9,
178 (1944).
- 146 A. J. Kresge, Accounts Chem. Res. 8, 354 (1975); und dort
zitierte Literatur.
- 147 A. Hassner, S. S. Burke und Cheng-fan I, J. Am. Chem.
Soc. 97, 4692 (1975).
- 148 P. G. Gassmann, D. K. Dygos und J. E. Trent, J. Am.
Chem. Soc. 92, 2084 (1970).
- 149 M. Schneider und G. Szeimies, noch unveröffentlicht.
- 150 W. Bunge, in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie",
4. Aufl., Bd. I/2, S. 765.

- 151 J. A. Riddick und W. B. Bunger, "Organic Solvents" in "Techniques of Chemistry", Hrsg. A. Weissberger, Bd. II, 3. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1970.
- 152 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, 2. Ergänzungswerk, S. 256, Springer-Verlag, Berlin 1942.
- 153 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX, S. 519, Springer-Verlag Berlin 1926.
- 154 J. Clark und Z. Munawar, J. Chem. Soc. C 1971, 1945.
- 155 V. H. Wallingford und A. H. Homeyer, C. A. 41, 1699f (1947).
- 156 A. Hantzsch, Ber. 24, 502 (1891).
- 157 G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, J. Am. Chem. Soc. 80, 3908 (1958).
- 158 H. M. Teeter und E. W. Bell, Org. Synth. Coll. Vol. III, S. 125.
- 159 C. Walling, J. Am. Chem. Soc. 82, 6108 (1960).

LEBENS LAUF

Am 23. Dezember 1947 wurde ich als Sohn des Modellschreiners Karl Mannhardt und seiner Ehefrau Berta, geb. Benischke, in München geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Steinebach am Wörthsee trat ich 1958 in die Oberrealschule in München-Pasing ein. Dort erwarb ich 1967 das Zeugnis der Reife.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Dort legte ich im Oktober 1969 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Februar 1972 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. G. Szeimies an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Seit Oktober 1972 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

